

Sulu Çözeltiden Anorganik Tekstil Boyar Maddelerinin

Bacillus Amyloliquefaciens ile Biyosorpsiyonunun

İncelenmesi

Emrah ATAR

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz - 2008

SULU ÇÖZELTİDEN ANORGANİK TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN
BACILLUS AMYLOLIQUEFACIENS İLE BİYOSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Emrah Atar

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA

Temmuz - 2008

KABUL ve ONAY SAYFASI

Emrah ATAR'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Sulu Çözeltilerden Anorganik Tekstil Boyar Maddelerinin *Bacillus amyloliquefaciens* İle Biyosorpsiyonunun İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

/ /2008

Üye : Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA (Danışman)

Üye : Doç. Dr. Asım OLGUN

Üye : Doç. Dr. Zeki KARTAL

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun / / 2008 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**SULU ÇÖZELTİDEN ANORGANİK TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN
BACILLUS AMYLOLIQUEFACIENS İLE BİYOSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Emrah Atar

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2008

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA

ÖZET

Bu çalışmada, *Bacillus amyloliquefaciens* üzerine Asit Mavi 225 (AM 225) ve Asit Mavi 062 (AM 062)'nin biyosorpsiyonu için batch çalışmaları yürütüldü. Çalışılan parametreler başlangıç boya konantrasyonu, başlangıç çözelti pH'ı, adsorban miktarı ve temas süresidir. Denge biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermi uygulanmıştır. Her iki boya için izoterm modeli olarak Langmuir izotermi bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 1 ve 25 °C sıcaklıkta AM 225 ve AM 062 için sırasıyla 111.15 mg g⁻¹ ve 112.19 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. AM 225 ve AM 062'nin biyokütle tarafından taşınması 90 dk içinde dengeye ulaşmıştır. Biyosorpsiyon mekanizmasını incelemek için iki basit kinetik model olan yalancı-birinci-dereceden hız ve yalancı-ikinci dereceden hız eşitlikleri uygulanmıştır. AM 225 ve AM 062'nin biyosorpsiyon hızları yalancı-ikinci-dereceden modele uyduğu bulunmuştur. Ayrıca termodinamik parametreler, ΔG° , ΔH° ve ΔS° , incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, *Bacillus amyloliquefaciens*; Asidik Boya; Langmuir; Yalancı-İkinci Dereceden Hız.

**AN INVESTIGATION ON THE BIOSORPTION OF INORGANIC TEXTILE DYES BY
BACILLUS AMYLOLIQUEFACIENS FROM AQUEOUS SOLUTION**

Emrah Atar

Chemistry Department, M.S. Thesis, 2008

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA

SUMMARY

In this study, batch experiments were carried out for the biosorption of Acid Blue 225 (AB 225) and Acid Blue 062 (AB 062) onto *Bacillus amyloliquefaciens*. The operating variables studied were initial dye concentration, initial solution pH, adsorbent dosage, contact time. Equilibrium biosorption data were fitted to Freundlich and Langmuir isotherms. Langmuir isotherm was found to be an optimum isotherm for two dyes. The maximum adsorption capacity for AB 225 and AB 062 were found to be 111.15 mg g⁻¹ and 112.19 mg g⁻¹, respectively, at optimum conditions of pH (1.0) and temperature (25°C). The equilibrium time for the removal of AB 225 and AB 062 by the biomass was reached within 90 min. Two simplified kinetics models were tested to investigate biosorption mechanisms in terms of pseudo-first order and pseudo-second order rate equations. The biosorption rates of Acid Blue 225 and Acid Blue 062 were found to be in consistent with the pseudo-second order model. Besides the thermodynamic parameters, ΔG° , ΔH° and ΔS° were also determined.

Keywords: Biosorption; *Bacillus Amyloliquefaciens*; Acidic Dye; Langmuir; Pseudo-Second Order Rate.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bana yardımcı olan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA'ya, Doç. Dr. Asım OLGUN'a ve hiçbir zaman yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Araő. Gör. Necip ATAR'a teşekkür ederim.

Bu çalıőmanın gerçekleőmesinde bana yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Ferdağ ÇOLAK'a teőekkürü bir borç bilirim.

Yaőamım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve beni her zaman destekleyen aileme ve eőime saygı ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. ADSORPSİYON.....	3
2.1 Adsorpsiyon Tipleri	6
2.1.1 Fiziksel adsorpsiyon	6
2.1.2 Kimyasal adsorpsiyon	7
2.1.3 İyonik adsorpsiyon	8
2.1.4 Biyolojik adsorpsiyon.....	8
2.2 Adsorpsiyona (Biyosorpsiyona) Etki Eden Faktörler	9
2.2.1 pH.....	9
2.2.2 Sıcaklık.....	9
2.2.3 Yüzey alanı.....	9
2.2.4 Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri.....	10
2.3 Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Tanımlanması	10
2.4 Adsorpsiyon İzotermi	10
2.4.1 Tek bileşenli adsorpsiyon modelleri.....	11
2.4.2 Çok bileşenli adsorpsiyon modelleri	15
2.4.2.1 Sadece tek bileşenli izoterm parametreleri ile ilişkili adsorpsiyon modelleri	15
2.4.2.2 Tek bileşenli izoterm parametreleri ve düzeltme faktörleri ile ilişkili adsorpsiyon modelleri	15
2.5 Adsorpsiyon Uygulamaları	16
2.6 Biyosorpsiyon	17
2.6.1 Biyosorpsiyon proseslerinde kullanılan mikroorganizmalar	17
3. ATIK SULAR	19
3.1 Genel Özellikleri ve Sınıflandırması	19
3.2 Atık Su Parametreleri.....	20
3.2.1 Fiziksel parametreler	21
3.2.2 Kimyasal parametreler	22

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.3 Biyolojik parametreler.....	23
3.3 Atık Sularda Bulunan Zararlı Bazı Organik Maddelerin Endüstriyel Kaynakları	23
3.3.1 Fenoller ve Türevleri	23
3.3.2 Pestisidler	24
3.3.3 Deterjanlar	24
3.3.4. Endüstriyel çözücüler	24
3.3.5 Dezenfeksiyon sonucu oluşan organik maddeler	25
3.4 Atık sulardaki Organik Maddelerin Arıtımı	27
3.5 Tekstil Atıksularına Uygulanan Renk Giderimi İşlemleri	27
3.6 Ölü hücrelerle yapılan çalışmalar	28
3.7 Enzimlerle yapılan çalışmalar.....	29
3.8 Tekstil Atık Sularının Geri Kazanımı	29
4. MİKROORGANİZMALAR.....	30
4.1 Mikroorganizmaların Genel Özellikleri.....	30
4.1.1 Öbakteriler.....	30
4.1.2 Ökaryotlar.....	30
4.1.3 Arkebakteriler.....	30
4.2 Mayalar	31
4.3 Biyobirikim.....	33
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
5.1 Kullanılan Cihazlar	35
5.2 Adsorban Madde ve Tekstil Boyar Maddesi	35
5.3 Adsorban Madde Miktarının Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi.....	35
5.4 pH' ın Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi	35
5.5 Temas Süresinin Çeşitli Sıcaklıklarda Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi	35
5.6 İzoterm Çalışmaları.....	36
5.7 Kinetik Çalışmaları	36
5.8 Termodinamik Parametreler	37
6. SONUÇLAR	38
7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR DİZİNİ	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarının potansiyel enerjileri.	6
3.1 Endüstriyel sistem ve atıklar.	19
6.1 Adsorban konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi.	39
6.2 pH'ın Etkisinin İncelenmesi.	40
6.3 Biyokütlenin zeta potansiyeli.	40
6.4 AM 225 nin biyosorpsiyonu için sıcaklığın ve temas süresinin etkisinin İncelenmesi.	41
6.5 AM 062 nin biyosorpsiyonu için sıcaklığın ve temas süresinin etkisinin İncelenmesi.	41
6.6 <i>B.amyloliquefaciens</i> tarafından AM 225 nin biosorpsiyonu için Langmuir izotermi. .	42
6.7 <i>B. amyloliquefaciens</i> tarafından AM 062 nin biosorpsiyonu için Langmuir izotermi.	42
6.8 <i>B. amyloliquefaciens</i> tarafından AM 225 nin biosorpsiyonu için Freundlich izotermi.	43
6.9 <i>B. amyloliquefaciens</i> tarafından AM 062nin biosorpsiyonu için Freundlich izotermi.	43
6.10 <i>B. amyloliquefaciens</i> tarafından AM 225 nin biosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği.	44
6.11 <i>B. amyloliquefaciens</i> tarafından AM 062 nin biosorpsiyonu için yalancı-ikinci dereceden kinetik model grafiği.	45
6.12 <i>B. amyloliquefaciens</i> tarafından AM 062 ve AM 225'in biosorpsiyonu için $\ln K_L - 1/T$ grafiği.	46
6.13 <i>B. amyloliquefaciens</i> tarafından AM 062 ve AM 225' in biosorpsiyonu için $\ln k_2 - 1/T$ grafiği.	46
6.14 Biyokütlenin FT-IR grafiği.	40

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.	8
2.2 Bazı gazların karbon yüzeyindeki fiziksel adsorplanma ısıları.	12
3.1 Organik madde içeren atık suların şehir atık su alt yapı tesislerine deşarjında öngörülen atık su standartları.	22
3.2 İçme sularında bulunan başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri.	25
3.3 Bazı endüstriyel atıkların kaynakları, özellikleri ve arıtma yöntemleri.	26
6.1 Biyokütlenin identifikasyonu ve biyokimyasal özellikleri.	38
6.2 Tekstil boyar maddelerin özellikleri.	39
6.3 Biyosorpsiyon izoterm sabitleri.	44
6.4 Biyosorpsiyon kinatik sabitleri.	45
6.5 Termodinamik parametreler.	47

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
μ	Mikron
A	Absorbans
a	Orantı Sabiti
atm	Atmosfer (basınç)
b	Işık Yolu
c	Derişim
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
C_1	İlk Derişim
C_2	Son Derişim
cal	Kalori
cm	Santimetre
cm^2	Santimetrekare
cm^3	Santimetreküp
e^-	Elektron
E_0	Redoks Elektron Potansiyeli
g	Gram
h	Saat
kg	Kilogram
L	Litre
m	Madde Miktarı
m	Metre
m^2	Metrekare
m^3	Metreküp
mL	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
P	Basınç
pH	$-\log[\text{H}^+]$ (H^+ =Hidrojen İyonu)
ppm	Per Poli Milion (Milyonda bir)
s	Saniye

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

T	Geçirgenlik
W	Absorban
w	watt
X	Adsorplanan Madde Miktarı

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
e.n.	Erime Noktası
k.n.	Kaynama Noktası

1. GİRİŞ

Tekstil atık sularının neden olduğu kirlilik birçok ülke için yaygın bir problemdir. Tekstil endüstrilerinin boyalı atık suları yüksek oranda renk ve organik madde içermektedir. Ne basit kimyasal, ne de biyolojik arıtma renk ve organik madde gidermede yeterli olmamaktadır. Tekstil atık sularından boyar maddelerin uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerden en ekonomik olanı adsorpsiyon metodudur[1,5].

Adsorpsiyon işleminin gerçekleşebilmesi için uygun adsorbanların kullanılması gerekmektedir. Aktif karbonla adsorpsiyon etkin bir ayırma yöntemidir ancak aktif karbon oldukça pahalı bir adsorblayıcıdır. Tekstil boyar maddelerinin gideriminde alternatif adsorblayıcılardan biri de mikroorganizmalardır. Yaşayan ve yaşamayan mikroorganizmalar seçici olarak atık sulardaki iyonları biriktirme ve ayırmada yüksek potansiyele sahiptir. Mikroorganizmanın üreme ve boyar maddeleri bağlamada ortam koşullarının aynı olmaması ayrıca iyon derisimlerinin çok yüksek olduğu veya iyonların önemli miktarlarının mikroorganizma tarafından adsorbe edildiği zaman mikroorganizma üremesinin inhibe oluşu canlı sistemlerle çalışmada önemli kısıtlamalar getirmektedir. Bu nedenle yaşamayan mikroorganizmaların boyar maddelerin adsorpsiyonunda kullanımı düşünülmüş; ısı etkisi ile öldürülen mikroorganizmanın hücre yapısındaki bazı değişikliklerin adsorpsiyonu olumlu yönde etkilemesiyle inaktif biyokütlenin yaşayan hücrelerinden daha fazla miktarda boyar maddeyi adsorbladığı gözlenmiştir[5]. Biyolojik materyallerle özellikle inaktif mikroorganizmalarla sulu çözeltilerden organik (boyar maddeler vs) ve inorganik (ağır metal iyonu, radyoaktif elementler vs) kirliliklerin giderimi ve geri kazanılması biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Biyosorpsiyon hem teknik hem de ekonomik temelde istenilen bir yöntemdir. Doğada bol ve ucuz bulunabilen belirli türdeki biyokütlerin varlığı, biyokütlenin endüstriyel fermantasyon prosesinde bir yan ürün olarak üretilmesi, özellikle deniz ve göllerde bol miktarda üreyerek biyolojik kirlilik unsuru oluşturan alglerin biyosorbent olarak kullanımı işlem maliyeti açısından son derece önemlidir. Biyosorpsiyonun düşük işletme maliyeti, azaltılmış atık çamur hacmi, yüksek oranda seyreltik atıklar için dekontaminasyon verimliliği, biyosorban ve atıktaki metalin geri kazanılması gibi avantajları da vardır. Biyosorpsiyon yöntemi ile ağır metal iyonlarının gideriminde mikroorganizmanın yüzey özellikleri ve çözeltinin sıcaklık, pH, derişim gibi fizikokimyasal parametreleri önemlidir. Biyosorpsiyonla inorganik boyar madde gideriminde metabolizmaya bağlı ve metabolizmadan bağımsız olmak üzere iki mekanizma vardır. Birincisi aktif giderim prosesidir ve yavaştır. İkinci mekanizma pasif giderim mekanizması olup oldukça hızlıdır. Hızlı giderim yüzey adsorpsiyonu sonucu oluşur ve inaktif hücrelerle boyar madde gideriminde etkin mekanizmadır[4,5].

Bu çalışmada, sulu özeltiden Asit Mavi 225 (AM 225) ve Asit Mavi 062 (AM 062) inorganik boyar maddelerin *Bacillus amyloliquefaciens* üzerine biyosorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon olayı ilk defa 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında Abbe Fontane tarafından keşfedilmiştir. 1785 yılında Leutiz aktif kömürün bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk araştırmalar 1814’ de Saussure tarafından yapılmıştır. 1881 yılında Kayser “Adsorpsiyon” terimini ileri sürmüştür[1].

Sabit basınçta bir gazın veya buharın aktiflenmiş bir katı ile teması sonucunda gazın veya buharın hacminin azaldığı sabit hacimde tutulduğunda ise basıncın düştüğü gözlenir. Bu durumda gaz moleküllerinin bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olay gaz veya buharın katı içinde çözünmesi ya da katı yüzeyine tutunması şeklinde gerçekleşebilir. Adsorpsiyon işlemi, klasik artıma ile artırılması güç olan ve zehirlilik renk, koku kirliliği yaratan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunmasıdır. Bir gaz veya buharın katı ile temas ettirildiği takdirde gaza moleküllerinin katı içine girmesi olayına adsorpsiyon (soğurma), katı yüzey üzerinde tutunması olayına adsorpsiyon (yüze tutunma) denir. Adsorpsiyon ve adsorpsiyon olayları aynı anda gerçekleşiyor ise bu kez sorpsiyon olayından söz edilir. Gaz veya buharı tutan katıya adsorplayıcı (adsorban), katının yüzeyine tutulan gaz veya buharına da adsorplanan adı verilir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise “adsorpsiyon sistemi” denmektedir. Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar moleküllerinin, adsorpsiyona yol açan etken ortadan kalkınca, yüzeyden ayrılması olayına da desorpsiyon olayı denir[2,3,4].

Adsorpsiyon, sıvı ya da gaz fazında çözülmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde yüzey gerilimini düşürmek amacıyla kimyasal ve fiziksel kuvvetlerle tutulmaları işlemi olarak da tanımlanabilir. En iyi adsorplayıcılar yapısı deniz süngerini andıran geniş gözenekli yüzeye sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan adsorplayıcılara örnek olarak aktif kömürü, kil minerallerini, zeolitleri ve çeşitli metal filizlerini verebiliriz. Moleküler elekler (sentetik zeolitler), silika jeller, metal oksitleri ve bazı özel seramikler adsorplama gücü yüksek olan yapay adsorplayıcılardır[3,5].

Herhangi bir katı örgüsü içindeki atom veya moleküller aralarındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerden dolayı kuvvetli iyonik bağlar ve zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetlerin etkisi altında bir arada dururlar. Katı örgünün iç kısımlarında bulunan bir molekül diğerleri tarafından tamamen çevrelenmiş olduğundan çekim kuvvetleri her yönde dengelenmiştir. Ancak yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı serbest bulunmaktadır. Bu doymamış kuvvetler yüzey gerilimine yol açarlar. Katı yüzeyden dışarı doğru uzanmış kuvvetler çevrelerindeki sıvı veya gaz içindeki moleküllerin çevreye yaydıkları

çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim dalgaları ve adsorpsiyon şiddetini doğururlar. Daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekül diğerlerine nazaran tercihli olarak tutulur ve adsorpsiyon oluşarak katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmı doyurularak yüzey gerilimi düşer[6].

Adsorpsiyon olayının sebebi adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasıdır. Katı yüzeydeki iyonların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözümlenmiş maddeler katı yüzeyine doğru çekilerek, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Böylece çözümlenmiş maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Aynı adsorplayıcı, bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonun da, gaz ve ya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır[2,3,7].

Çözeltiden oluşan adsorpsiyon çoğu hallerde tek moleküldür. Yani yüzey tek molekül kalınlığında bir tabaka ile tamamen örtüldüğü zaman adsorpsiyon durur. Çözümlenmiş maddelerin tek molekül kalınlığından daha fazla yani çok tabakalı adsorpsiyon da olabilir, fakat nadirdir. Adsorpsiyon miktarı çözeltinin konsantrasyonu ya da adsorplanan gaz ise gazın basıncı ile değişir[8].

Adsorpsiyon esnasında katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimlerden dolayı adsorpsiyon ısıyı oluşturduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimini yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG , daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan moleküller katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.1)$$

eşitliğindeki adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir[1,5].

Adsorpsiyon ısı da denilen Adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısıveren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır. Adsorpsiyon ısı;

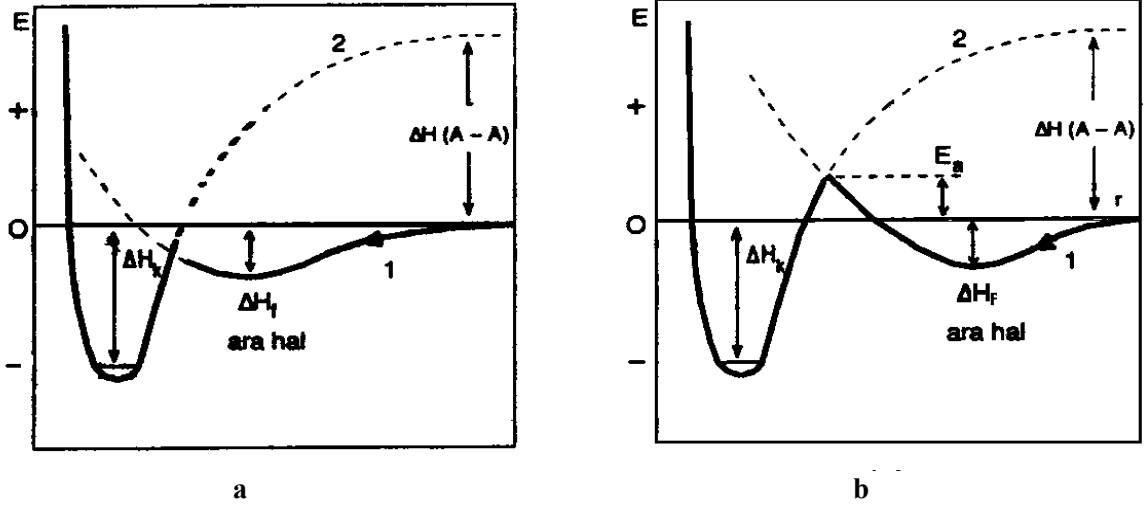
$$\frac{\delta \ln P}{\delta T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.2)$$

şeklinde verilen Clasius-Clapeyran denkleminde hesaplanabilir[2,5,9].

Bir molekülün potansiyel enerjisinin adsorplayıcı yüzeyine olan uzaklığı ile değişimi Şekil 2.1.a ve b' de şematik olarak çizilmiştir. Molekölü adsorplayıcı yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşumu sırasında açığa çıkan ısı ΔH_f fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır. Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon olduğundan potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir. Şekil 2.1.a ise ne kadar bir aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu kimyasal adsorpsiyon için verilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon ısıları ΔH_k şeklinde gösterilmiştir. Adsorpsiyon sırasında molekül parçalanarak katı yüzeyi ile kimyasal tepkimeye girmektedir. Şekil 2.1.a ve b' deki 1 yolu izlenerek gözlenen kimyasal adsorpsiyon 2 yolu izlenerek de gerçekleştirilebilir. Ne var ki, temas sağlanmadan önce $A_2 \rightarrow 2A$ denkleminde göre ayrıştırılması gerekmektedir[5].

Değişik şekillerde (kimyasal muamele, ısısal vb.) inaktive edilmiş mikroorganizmalarla adsorpsiyon, biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Biyosorpsiyon uygulamaları ise genel olarak, atık sudan tekli veya çoklu ağır metal iyonlarının giderimine yöneliktir. Negatif yüklü iyonların biyosorpsiyonuyla ilgili çalışmalar ise oldukça yenidir[4,5].

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak "gözenek" adı verilir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara "mikro gözenek", 2 nm ile 50 nm arasında olanlara "mezar gözenek", 50 nm'den büyük olanlara ise "makro gözenek" denir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmi "özellik gözenek hacmi", bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise "özellik yüzey alanı" adı verilir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özellik yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özellik yüzey alanının büyüklüğü, özellik gözenek hacminin ve gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklüğüne dağılımına adsorplayıcının "gözenek boyut dağılımı" denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özellik yüzey alanı, özellik gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir[1].



Şekil 2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarının potansiyel enerjileri.

a) Aktiflenmemiş kimyasal adsorpsiyon, b) Aktiflenmiş kimyasal adsorpsiyon.

2.1 Adsorpsiyon Tipleri

Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeyindeki adsorpsiyon, dış yüzeyindeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeyine nüfuz ederken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu etkileşimler neticesinde “kapiler kondenzasyon” adı verilen iç yüzeylerde yoğunlaşmaya gireceklerdir. Atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen zayıf etkileşme Van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür adsorpsiyona “fiziksel adsorpsiyon” veya “Van der Waals adsorpsiyonu” denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” veya “aktiflenmiş adsorpsiyon” adı verilir[1].

Özellikle 1980’den sonra bir taşıyıcı üzerinde tutulan mikroorganizmalar tarafından çeşitli iyonların tutulmaları önem kazanmaya başlamış ve bu tür olaylarda biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmıştır[4].

Çözünmüş parçacıklar ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak dört tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

2.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yeni kimyasal bağların oluşumundan ziyade sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadrupol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan

fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals veya ikincil valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van der Waals adsorpsiyonu” da denmektedir[3].

Fiziksel adsorpsiyon tersinir, kimyasal adsorpsiyon ise genellikle tersinmez bir süreçtir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal kuvvetlerle bağlanmakta ve adsorbanın yüzeyinde hareket edememektedirler. Buna “lokalize adsorpsiyon” denmektedir. Fiziksel adsorpsiyon hem lokalize hem de lokalize olmayan adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilmektedir. Ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir[3].

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşerek adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etme eğilimindedir. Ancak bu eğimli desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan madde miktarı için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumundan söz etmek olasıdır. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır. Öyle ki, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemini yitirmektedir[3].

Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirleme ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı düzeyindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabakaca birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile kontrol edilmektedir[3].

2.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol’ dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200 °C’nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon “aktiflenmiş adsorpsiyon” olarak da adlandırılmaktadır[3].

Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik (ısı veren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna rağmen, kimyasal desorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir[3].

Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı seviyesindedir. Adsorplanmış tabaka monomolekül kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklara reaksiyon hızla gelişmektedir. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşmektedir[3]. Çizelge 2.1’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesindeki önemli parametreler açıklanmaktadır.

Çizelge 2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması[1].

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki Gazlar Sıvılar Çözünmüş katılar	Bazı kaymasal reaktif maddeler Çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm hızı (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

2.1.3 İyonik adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir[3].

2.1.4 Biyolojik adsorpsiyon

Atık sudan metal iyonları arıtımı için bakteri kullanımı önceden beri uygulanan yöntemler arasındadır. Atık su proseslerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında, fizikokimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşma, çökme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmadan geçerlidir. Yapılan çalışmalarda granül aktif karbon filtrelerinde önemli miktarda bakterinin biriktiği ve bunun sonucunda biyodegradasyon işleminin gerçekleştiği

belirtilmektedir. Bir taşıyıcı üzerindeki mikroorganizmalar tarafından çözültideki anyon ve katyonların tutulması ve biyolojik degradasyonun gerçekleşmesi biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır[1,5].

Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyonun birlikte gerçekleşmektedir. İntert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğini sağlamaktadır. İntert maddeler, adsorplama sırasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı da sağlamaktadırlar[1,5].

Biyolojik desorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel katılar adsorban, çözülmüş maddeler adsorplanan olarak tanımlanabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre değişmekle birlikte olaylar düşük aktivasyon enerjili olmakta ve biyolojik adsorpsiyonun gerçekleştiği tabaka sayısı ve geri dönüşüm konusunda ise yeterli çalışma bulunmamaktadır[1,5].

2.2 Adsorpsiyona (Biyosorpsiyona) Etki Eden Faktörler

2.2.1 pH

Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH'ı adsorpsiyonu etkiler. Farklı pH'larda adsorban maddenin yüzey yükü değiştiğinden dolayı adsorpsiyon kapasitesi pH'a bağlı olarak değişir[3].

2.2.2 Sıcaklık

Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik (ısıveren) tepkimelerdir. Bu nedenle sıcaklık azaldıkça, adsorpsiyon artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısısı büyüklüğünde olduğu bilinmektedir[3].

2.2.3 Yüzey alanı

Adsorbent'in fizikokimyasal yapısının, adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde büyük etkisi olabilir. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın gözenekli veya parçacıklı bir yapıya sahip olması tercih edilir. Mikroorganizmalarla iyon adsorpsiyonu da pH,

sıcaklık, organizmanın spesifik yüzey özellikleri gibi adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden etkilenir[3].

2.2.4 Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri

Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise, yüzeye tutunma eğilim o kadar az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanır. Bir diğer faktör ise polaritedir. Polar bir çözünen daha polar olan çevreyi seçer. Dolayısıyla polar bir çözünen, polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözücünden daha iyi adsorplanır[3].

2.3 Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Tanımlanması

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve adsorplananın çözeltide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir denge oluşuncaya kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan adsorplanan derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen değerler elde edilir. Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir[10].

2.4 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığına adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilir, adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden çeşitli madde miktarı artan derişimle artar.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar da, dengeyi belirlemek amacıyla Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson izotermi olmak üzere başlıca üç matematiksel model bulunmaktadır. Bu izotermi gerçek dengeye ulaşıldığı ve adsorpsiyonun tersinin olduğu varsayımı yapılarak türetilmişlerdir. Bu izotermi modelleri dışında, Temkin, Clausius-Clapeyron, modifiye Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi de bulunmaktadır[4].

2.4.1 Tek bileşenli adsorpsiyon modelleri

Langmuir Modeli:

Langmuir'in 1915-1918 yıllarında yayınladığı makale, yüzey biliminde köklü değişikliklere öncülük etti. Langmuir eğer herhangi bir molekül yüzeye çarptığında yoğunlaşıyorsa, buharlaşmadan önce belli bir süre geçmesi gerektiğini ileri sürdü. Bu zaman gecikmesi moleküllerin yüzey katmanında yoğunlaşmasına sebep olur. Bu da adsorpsiyonun sebebi olarak düşünülebilir. Ayrıca Langmuir, moleküller arasındaki ikinci katta bulunan kuvvetlerin kristal yüzeyinde ve moleküllerin ilk katında bulunan kuvvetlerden daha az olduğunu öne sürmüştür. 1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemi ise her basınç aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistik olarak üretilmiştir[11].

Fiziksel adsorplamada moleküller, yüzeyde fiziksel kuvvetler tarafından tutulur. Bu adsorpsiyonlarda, adsorplanma ısıları düşük değerlerdedir. Adsorplanma sırasında yayılan bu ısılar, gazların yoğunlaşma ısılarına yakın değerlerdedir. Fiziksel adsorplanma ısılarının ölçülmesi ile yüzey alanları ve yüzeyin gözeneklilik derecesinin hesaplanması mümkün olabilmektedir. Çizelge 2.2' de karbon üzerinde adsorbe olan bazı gazların fiziksel adsorplanma ısıları görülmektedir[2,11].

Langmuir bu teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır.

1. Katı yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon merkezi ihtiva eder. Herhangi bir sıcaklık ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin θ gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafından işgal edilmiştir, $1-\theta$ gibi bir kesri işgal edilmemiş durumdadır.
2. Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
3. Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine bağlı değildir.
4. Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması veya işgal ettiği bir noktayı terketme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağlı değildir[11].

Çizelge 2.2 Bazı gazların karbon yüzeyindeki fiziksel adsorplanma ısıları[11,12].

Gaz	Karbon yüzeyindeki fiziksel adsorplanma ısısı k.cal/mol
Hidrojen	0.91
Döteryum	0.95
Azot	2.80

Kimyasal adsorplanmada adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır. Bu kuvvetler fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden çok fazladır. Her iki adsorplanma için de birçok adsorpsiyon izotermi türetilmiştir. Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek molekül tabaka halinde olduğunu düşünmüş ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak kendi adı ile bilinen ünlü denklemini türetmiştir. Langmuir'e göre P basıncındaki bir gazın yüzey ile adsorpsiyon dengesinde olduğu durumda yüzeyin bu gazla örtülü kesri θ ise, yüzeyin çıplak kesri $(1-\theta)$ olacaktır. Denge durumunda, v_1 adsorplanma hızı sistemdeki gazın basıncı ve yüzeyin örtülü olmayan kesri ile orantılıdır. Çünkü gaz molekülleri ancak çıplak yüzeye çarparak adsorbe olabilmektedir. Öyle ise bu durumda adsorplanma hızı

$$v_1 = k_1P(1-\theta) \quad (2.3)$$

bağıntısı ile gösterilmelidir. Burada v_1 adsorplanma hızı, P gazın basıncı, k_1 de bir sabittir. Yüzeyde tutulmuş gazın desorplanma hızı ise birim yüzeyin gaz molekülleri ile örtülü miktarı, yani θ ile orantılı olacağından;

$$v_{-1} = k_2\theta \quad (2.4)$$

yazılır. Bu denklemde görülen v_{-1} desorplanma hızı, k_2 ise desorplanma ile ilgili hız sabitidir. Denge halinde $v_1=v_{-1}$ olacağından yukarıdaki bağıntılar birbirlerine eşitlenirse;

$$k_1(1-\theta)P = k_2\theta \quad (2.5)$$

olacaktır. Denklemden θ çekilerek $k_1/k_2=b$ olmak üzere,

$$\theta = \frac{bP}{(1+bP)} \quad (2.6)$$

olur[14,15].

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V = V_m\theta = \frac{V_m bP}{(1+bP)} \quad (2.7)$$

olarak elde edilir.

Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi atılarak;

$$V = V_m b P = k_1 P \quad (2.8)$$

Henry yasasına indirgenir. Buradan da;

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (2.9)$$

elde edilir. P/V nin P ye göre grafiği bir doğru verir. Doğrunun eğimi $1/V_m$ yi, ordinatı kestiği nokta ise $1/(bV_m)$ yi verir. Eş.(2-6) ile Eş.(2-8) dan;

$$V_m = \frac{a}{b} \quad (2.10)$$

olacaktır, buradan ise Lagmuir sabitleri olan a ve b katsayıları bulunabilir.

Langmuir izotermlerinden elde edilen V_m ; molar hacim, N; Avagadro sayısı, S_0 ; bir gaz molekülü tarafından kaplanan yüzey olmak üzere yüzey alanı;

$$\sigma = \frac{N_A S_0 V_m}{22400} \quad (2.11)$$

ifadesi ile bulunabilir[11] .

Freundlich Modeli:

Freundlich 1907 yılında bu tip adsorpsiyonu açıklamak üzere;

$$\frac{x}{m} = k P^n \quad (2.3)$$

ampirik bağıntısını ortaya atmıştır. Burada x; m kütleinin adsorpladığı gaz miktarı, P; adsorplanan gazın kısmi basıncı, k ve n; belirli bir sıcaklıkta adsorplanan ve adsorplayıcı için deneyle belirlenen sabitlerdir. Bu sabitlerin kuramsal bir anlamı olmamasına karşın, bağıntı deneysel sonuçlarla uyum sağlamaktadır. Eş.(2.3) ün logaritması alınırsa;

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log P \quad (2.4)$$

bulunur. Eğer yataya $\log P$, ordinata da $\log \frac{x}{m}$ değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir.

Bu doğrunun eğimi n'yi, ordinatı kestiği nokta $\log k$ 'yi verir. Dolayısıyla bu değerlerden n ve k sabitleri belirlenebilir[13].

Redlich-Peterson Modeli:

Üç parametrelili Redlich-Peterson eşitliği aşağıdaki gibi verilir:

$$q_d = \frac{K_R \cdot C_d}{1 + a_R \cdot C_d^\beta} \quad (2-14)$$

Bu eşitlikte β , 0 ile 1 arasında değerler alır. $\beta = 1$ olduğunda Redlich-Peterson eşitliği Langmuir modeline indirgenir. $\beta = 0$ olduğunda ise Redlich-Peterson eşitliği, Henry Kanuna dönüşür[14].

BET Modeli:

Sorpsiyon tarihindeki diğer önemli adım Brunauer, Emmett ve Teller'in çalışmalarıdır. Bu altı farklı gazın (N_2 , Ar, O_2 , CO, CO_2 ve C_4H_{10}) kaynama noktası ve civarındaki yüzey alanı hesaplanması ve izotermelerinin bulunmasında gaz adsorpsiyonu kullanılan ilk sistematik çalışmadır. BET, Langmuir'in tek tabaka adsorpsiyon modelini genişletmiştir. Denge durumunda, yoğunlaşma ve buharlaşma hızı her bir adsorplanmış tabaka için eşitlenmiş ve hız sabitlerinin birinci kattan sonra bütün tabakalar için adsorpsiyon enerjisinin yoğunlaşma enerjisine eşit olduğu göz önüne alınmıştır[2,10].

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından P/P_0 bağılı denge basıncında adsorplanan gaz için;

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2.14)$$

şeklinde verilmiş olup C sabiti;

$$C \approx \exp(E_1 - E_L)/RT \quad (2.15)$$

olarak verilir. Burada E_1 ; birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi, E_L ; adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi ve T; mutlak sıcaklıktır. (P/P_0) değerine karşı $\frac{P}{V(P_0-P)}$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. $[(C-1)V_m C]$ doğrunun eğimi, $\frac{1}{V_m C}$ doğrunun kaymasıdır[2,10].

2.4.2 Çok bileşenli adsorpsiyon modelleri

2.4.2.1 Sadece tek bileşenli izoterm parametreleri ile ilişkili adsorpsiyon modelleri

Yarışmalı Langmuir Modeli:

Bu model tek bileşenli Langmuir modeli ile aynı varsayımlara dayanır. Ek olarak, bütün bileşenler için özdeş doygunluk kapasiteleri önerir.

$$q_{i,d} = \frac{a_i \cdot C_{i,d}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \cdot C_{j,d}} \quad (2.16)$$

Bu eşitlikte, a_i ve b_i tek bileşenli Langmuir adsorpsiyon eşitliklerinden elde edilir[9].

Yarışmalı Redlich-Peterson Modeli:

Üç parametrelili Redlich-Peterson izotermi, çok bileşenli karışımlar için ampirik olarak geliştirilir.

$$q_{i,d} = \frac{K_{R,d} \cdot C_{i,d}}{1 + \sum_{j=1}^N a_{R,j} \cdot C_{j,d}^{\beta_j}} \quad (2.17)$$

Bu eşitlikteki bütün parametreler tek bileşenli Redlich-Peterson izotermi tarafından verilir[9].

2.4.2.2 Tek bileşenli izoterm parametreleri ve düzeltme faktörleri ile ilişkili adsorpsiyon modelleri

Modifiye Edilmiş yarışmalı Langmuir Modeli:

Deneysel yarışmalı adsorpsiyon verilerine daha iyi uyum sağlayabilecek bir adsorpsiyon modeli elde edilebilmesi amacıyla, yarışmalı Langmuir modeline, her bileşenin karakteristiği olan ve diğer bileşenlerin derişimlerine bağlı olan bir düzeltme terimi η_i , eklendi. Modifiye edilmiş yarışmalı Langmuir modeli aşağıdaki eşitlikle verilmektedir:

$$q_{i,d} = \frac{a_i \cdot (C_{i,d} / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \cdot (C_{j,d} / \eta_j)} \quad (2.18)$$

Burada, a_i ve b_i tek bileşenli Langmuir izoterminden hesaplanır. η_i yarışmalı adsorpsiyon verilerinden bulunur[12].

Çok Bileşenli Freundlich Modeli:

Adsorplananın ağırlığı terimlerinde ifade edilen, N bileşenli bir sistemde, i bileşeni için adsorpsiyon izotermi aşağıdaki formda yazılır:

$$q_{i,d} = a_i^o C_{i,d} \left(\sum_{j=1}^N a_{ij} C_{j,d} \right)^{b_i^o - 1} \quad (2.19)$$

Ön üstel katsayı, a_i^o ve üstel terim b_i^o tek bileşenli sistemlerden saptanır. Yarışma katsayıları, termodinamik verilerden saptanabileceği gibi, tercihen iki bileşenli sistemlerin deneysel verilerden saptanır. Modelin türetilmesindeki varsayımlar: (a) her bileşen, tek bileşenli sistemlerinde Freundlich adsorpsiyon modeline uyar; (b) çok bileşenli adsorpsiyonda, her bileşen için, adsorpsiyon merkezlerin adsorpsiyon enerjilerinin üstel dağılımı vardır[12].

Fritz ve Schuender (1974), Freundlich modelini ampirik olarak genişlettiler ve iki bileşenli karışımlar için aşağıdaki modeli önerdiler:

$$q_{1,d} = \frac{a_1^o C_{1,d}^{b_1^o + b_{11}}}{C_{1,d}^{b_{11}} + a_{12} \cdot C_{2,d}^{b_{12}}} \quad (2.20)$$

$$q_{2,d} = \frac{a_2^o C_{2,d}^{b_2^o + b_{22}}}{C_{2,d}^{b_{22}} + a_{21} \cdot C_{1,d}^{b_{21}}} \quad (2.21)$$

Burada a_i^o ve b_i^o ($i=1,2$) tek bileşenli Freundlich izotermelerinden hesaplanır. y diğer altı parametre, düzeltme katsayıları olup yarışmalı adsorpsiyon verilerinden hesaplanır[12].

2.5 Adsorpsiyon Uygulamaları

Gaz ve sıvı fazdan adsorpsiyonunu belli başlı kullanım alanları sırasıyla aşağıda verilmektedir[12]:

- Gazların kurutulması
- Toksik gazların, kokuların ve aerosollerin uzaklaştırılması için baca veya egzoz gazlarının temizlenmesi
- Bir buharlaştırıcıyı terk eden gazlardan çözücünün geri kazanımı
- Gazların fronsinosyonu
- Yakıt ve yağlama yağlarının, organik çözücülerin, bitkisel ve hayvansal yağların renklerinin giderimi ve kurutulması,
- Fermantasyon ürünleri ve bitki özetlerinden biyolojik kimyasalların (antibiyotikler, vitaminler, tatlandırıcılar) geri kazanılması

- g. İlaç ürünleri ve besinlerin arıtılması
- h. Ham şeker şuruplarının renginin giderimi
- i. Kirlilik kontrolü için süreç atıklarının saflaştırılması
- j. Koku, lezzet ve renk iyileştirme için su sağlama ön işlemleri
- k. İzomerlerdeki aromatik veya alifatik hidrokarbonların ayrılması.

2.6 Biyosorpsiyon

Isısal ya da kimyasal yöntemlerle öldürülmüş mikroorganizmalarla yapılan, adsorbsiyon işlemi 'biyosorpsiyon' olarak tanımlanmaktadır. Biyosorpsiyon aslında fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, mikro çökeltme vb. gibi birçok pasif giderim proseslerini adlandırmakta kullanılan ortak bir terimdir. Çoğalmayan mikroorganizmalar, ölü mikroorganizma olarak tanımlanır. Ölü ve yaşayan hücrelerin metal alabilme kapasiteleri karşılaştırılmış, çoğu durumda, ölü olanların, metal alabilme kapasitelerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur[16,17].

2.6.1 Biyosorpsiyon proseslerinde kullanılan mikroorganizmalar

Mikroskop altında görülebilen ve çoğunlukla tek hücreli olan küçük canlılar mikroorganizma olarak adlandırılır. Mikroorganizmalar doğada, su ve toprakta, bazı gıda maddelerinde, gelişmiş canlıların deri ve bağırsaklarında, organik maddelerde hemen her yerde bulunurlar. Mikroorganizmaları çeşitli şekillerde gruplandırabilmek mümkündür. Kullandıkları besin yönünden inorganik hammadde kullanarak çoğalan mikroorganizmalara litotrof, organik besin kullanarak çoğalanlara organotroflar denir. İhtiyacı olduğu karbonu organik bileşiklerden sağlıyorsa hetotrof, CO₂'den sağlıyorsa ototrof mikroorganizma denir. Enerji kaynağı olarak güneş ışığı kullananlara fototrof, enerjiyi kimyasal maddelerden sağlayan mikroorganizmalara kemotrof denir. Ayrıca oksijen ihtiyacına göre de aerobik, anaerobik fakültatif ve mikroarofilik olmak üzere dört gruba ayrılırlar. Besin ortamı pH'ı da mikroorganizmaların besinlerden yararlanma verimleri üzerinde etkilidir. Canlılar alemi genel olarak üç grupta incelenebilir[16,20]:

- a. Protistalar
- b. Bitkiler
- c. Hayvanlar

Protista grubundaki canlılar da iki sınıfa ayrılırlar:

a. Prokaryotlar: En ilkel tek hücreli canlılar olan bu grubun başlıcaları: Bakteriler, virüsler, bakteriyofajlar ve mavi-yeşil alglerdir[16,21].

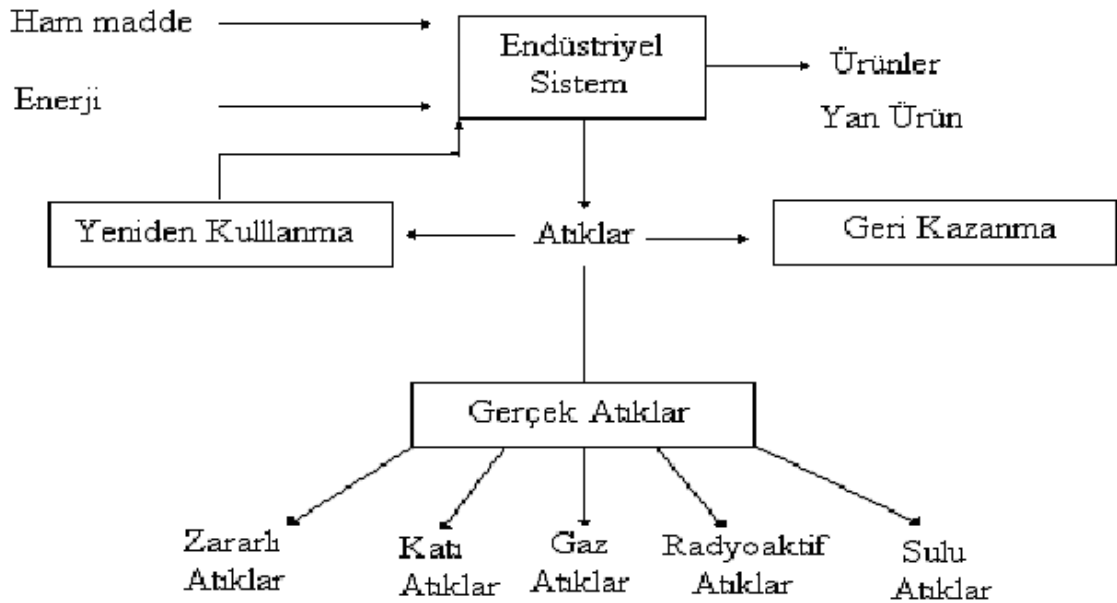
b. Ökaryotlar: Prokaryotlardan daha gelişmiş canlılar grubudur. Hücre yapılarında farklılıklar vardır. Mantarlar (şapkalı mantarlar, küfler ve mayalar), tek hücreli hayvanlar (protozoalar) ve su yosunları (algler) bu gruba girerler. Ökaryotlar içinde yer alan algler ise şunlardır[16-20]: *Rhodophyta* (kırmızı algler), *Cryptophyta*, *Pyrrtophyta*, *Bacilloriophyta*, *Phaeophyta* (kahverengi algler), *Chrysophyta*, *Xanthophyta*, *Euglenophyta*, *Charophyta*, *Chlorophyta* (yesil algler). Yaşayan ya da yaşamayan mikroorganizmalar seçici olarak atık sulardaki inorganik iyonları biriktirme ve ayırmada yüksek bir potansiyele sahiptir. Mikroorganizmaların bu özelliğinden faydalanılarak, atık sularda bulunan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması düşünülmüştür[16,20].

3. ATIK SULAR

3.1 Genel Özellikleri ve Sınıflandırması

Su kirliliği, su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarda kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasıyla oluşur[16,17].

Atık su ise, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir. Şekil 3.1.'de bir endüstriyel sistem ve bu sistemden en genel halde kaynaklanan atık türleri verilmiştir[16,17].



Şekil 3.1 Endüstriyel sistem ve atıklar.

Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç tür kirlilik gösterirler. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH v.s) fiziksel kirliliğe neden olur. Sıcaklık ve pH, nehirler ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdendir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atık su, karıştığı nehir suyunun sıcaklığını doğal olarak arttıracaktır. Oksijenin yüksek sıcaklıkta, sudaki çözünürlüğü azalacağından, nehir suyundaki biyolojik oksijen, biyolojik hayat için yetersiz kalacaktır. Zamanla suda birikime sebep olan kurşun, civa gibi ağır metaller, biyolojik yolla parçalanabilen organik maddeler ve inorganik atıklar atık suda kimyasal kirlilik yapar. Kimyasal kirlilik, genellikle sanayi atıklarının arıtımsız olarak sulara verilmesi sonucunda oluşur. Bazı endüstriyel atık sulardaki dayanıklı kirleticiler, alıcı su ortamında birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli sınırlar üstünde canlılar üzerinde doğrudan toksik etki etme özelliklerine sahiptirler. Ayrıca endüstriyel atık suların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik denge bozulmasına daha çok rastlanmakta ve bu bozunma çoğunlukla geri dönüşü olmayan bir nitelik taşımaktadır[16,17].

Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre üç sınıfta toplanabilir.

- i. Bozulmadan kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.
- ii. Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.
- iii. Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir[16,17].

Biyolojik kirliliği, organik atıkların etkisiyle su kaynaklarında üreyen algler, küfler ve bakteriler oluştururlar. Bu canlılar zamanla ortamdaki oksijeni tüketirler. Oksidasyon işlemine bağlı olarak, ekzotermik reaksiyonlar suyun sıcaklığını yükselterek diğer canlıların yaşaması için gereken oksijen miktarını düşürmeye devam eder. İngiltere’de Ulusal Araştırma Enstitüsü tarafından yapılan bir araştırma sonucunda, içme sularında doğal ve sentetik 324 adet organik bileşik tanımlanmıştır. Bu bileşiklerin hemen tamamının çok düşük derişimlerde kanserojen oldukları ifade edilmiştir[16,17].

3.2 Atık Su Parametreleri

Atık su özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gruplandırılabilirler. Bu özellikleri gösteren parametreler şunlardır.

3.2.1 Fiziksel parametreler

Atık suda bulunan katı maddelerin derişimi, suyun sıcaklığı, pH değeri, kokusu, rengi ve bulanıklığı atık suyun en önemli fiziksel parametrelerini oluşturur. Atık suda bulunan toplam katı madde, çökebilir katıları, askıda katıları ve çözünmüş katıları içerir. Askıda katılar kaba kirleticilerin göstergesi olup basit fiziksel arıtım yöntemleri ile arıtılabilirler. Çökebilir katılar, yerçekimi etkisi ile çöker ve atık suyun membran filtrelerden süzülmesi esnasında filtre üzerinde tutunurlar. Çözünmüş maddeler ise atık suların membran filtreden geçirilmesinden sonra atık sularda kalan maddelerdir[16,17].

Sıcaklık ve pH nehirlerde ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdir. Bu iki parametre, çözünmüş oksijen ve biyolojik oksijen ihtiyacı gibi birçok kalite parametresinin değerini belirleyici rol oynar[16,17].

Koku ölçümü insanın koku alma hassasiyetine bağlı bir parametredir. Taze kullanılmış sular hoş olmayan küf kokuludur. Başka kokular endüstri atıklarının veya septik ev atıklarının suya karıştığına göstergesidir[16,17].

Suyun bulanıklık derecesi (türbiditesi), çok güvenilir olmakla beraber suyun içerdiği katı maddenin derişimi hakkında bilgi verebilir. Bulanıklık derecesi, sudaki katıların belli şiddetteki ışığı absorbe etme derecesi veya ışığı dağıtma derecesi cinsinden ifade edilir. Suyun içindeki askıda kolloidal katıların suya verdiği renge “zahiri renk” denir. Bu renk genellikle gridir. Atık sularda görülen diğer renkler suya endüstriyel atıkların katıldığına göstergesidir.

Çizelge 3.1.’de organik madde içeren atık suların şehir atık su alt yapı tesisine deşarjında öngörülen atık su standartları görülmektedir[16,17].

Çizelge 3.1 Organik madde içeren atık suların şehir atık su alt yapı tesislerine deşarjında öngörülen atık su standartları.

Parametre	Birim	İzin verilen limit değeri
Sıcaklık	°C	40
pH	(mg l ⁻¹)	6.5-10.0
Askıda katı madde	(mg l ⁻¹)	500
Yağ ve gres	(mg l ⁻¹)	250
Kimyasal oksijen ihtiyacı	(mg l ⁻¹)	4.000
Sülfat	(mg l ⁻¹)	1.000
Sülfür	(mg l ⁻¹)	2
Fenol	(mg l ⁻¹)	10
Pestisid	(mg l ⁻¹)	0.5
Kloroform	(mg l ⁻¹)	200
Bromoform	(mg l ⁻¹)	100
Monokloroasetik asit	(mg l ⁻¹)	-
Trikloroasetik asit	(mg l ⁻¹)	100
Siyanür	(mg l ⁻¹)	70
2,4,6-triklorofenol	(mg l ⁻¹)	200
Katran ve petrol kökenli yağlar	(mg l ⁻¹)	50
Yüzey aktif maddeler	(mg l ⁻¹)	Biyolojik olarak parçalanamayan yüzey aktif madde boşaltımı yasaktır.

3.2.2 Kimyasal parametreler

Atık suyun kimyasal özelliklerini, içerdığı çözülmüş organik maddeler, toksik maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler belirler. Atık sularda biyolojik olarak bozunabilen organik maddeler üç grupta toplanırlar[16,17]:

- Proteinler (yüksek molekül ağırlıklı aminoasitler)
- Karbonhidratlar (şeker, nişasta, selüloz)
- Lipidler (sıvı ve katı yağlar)

Tipik bir evsel atık suyun organik kısmı, %40-60 protein, %25-30 karbonhidrat ve %10 lipid içerir. Atık suyun içerdığı organik maddeler BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TOİ (Toplam Oksijen İhtiyacı), TOK (Toplam Organik Karbon) gibi kimyasal parametreler cinsinden ifade edilir. Atık suların içerdığı inorganik bileşikler ise toksik olmayıp, ancak çok yüksek dozlarda kirletici olarak düşünülebilirler. Kum, çakıl ve mineral tuzlar inorganik katılar arasında sayılırlar[16,17].

Fenol ve türevleri önemli kirleticilerdendir. Zehirleyici etkiye sahip olmaları nedeni ile biyolojik bozunmayı kısıtlamaktadırlar. Bunlar sularda kötü tat ve kokmaya neden olurlar. Ayrıca atık sularda çeşitli derişimlerde çözünmüş gazlar da bulunur. Oksijen yüzeysel havalanma sonucu suya geçer ve atık su arıtımında çözünmüş oksijen miktarı önemli bir kimyasal parametredir[16,17].

3.2.3 Biyolojik parametreler

İçme ve kullanma suyunun güvenilir olup olmadığını ve kalite kriterini sağlayıp sağlamadığını kontrol etmek için bakteriyolojik testler yapılır. Sularda bulunabilecek tek hücreli veya çok hücreli patojenik organizmaların miktarı bu testlerle belirlenir. En çok rastlanan patojen türleri koli basili ve streptokoktur. Sağlığa zarar vermeden suyun kullanılabilmesi açısından bu ölçümler büyük bir önem taşır [20].

3.3 Atık Sularda Bulunan Zaralı Bazı Organik Maddelerin Endüstriyel Kaynakları

3.3.1 Fenoller ve Türevleri

Fenol ve türevleri bilinen en toksik ve tehlikeli organik kirleticilerdendir. Fenol ve türevleri toksik özellikleri nedeniyle atıksularda bu bileşiklerin miktarlarına sınırlandırmalar getirilmiştir. Endüstriyel atık akımlarında sıkça fenol ve türevlerine rastlanmaktadır. Özellikle kömür işletmelerinin kömür destilasyon, petrokimyasallar petrol arıtım ve organik sentezlerin atık akımları bol miktarda fenol kirliliği içerir. Fenolik bileşenler ayrıca kağıt hamuru ve kağıt ağartma tesisleri, reçine, pestisid endüstrileri atık sularında ve doğal olarak insan ve hayvan idrarında da ölçülebilir miktarda yer almaktadır. Ayrıca soğutucu, yangın söndürücü, boya, çözücü, pestisid ve insektisid endüstrileri atık sularında da bol miktarda haloaromatik kirleticiler bulunmaktadır. Fenollü suların içilmesi şiddetli ağrılara, böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara ve hatta ölümlere neden olabilir. Fenol içeren atık suların arıtılması için çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar sıvı membran ile ekstraksiyon, aktif karbon ile adsorpsiyon, reçine ile organokiller, yağ hava oksidasyonu, reaktifler ile kimyasal bozunma ve elektrokimyasal yöntemlerdir. Petrokimya endüstrisinin atık sularında yüksek oranlarda bulunan fenolün arıtımı için yağ hava oksidasyonu tavsiye edilmektedir. Bu yöntem atık sulardaki fenolik bileşiklerin hızlı bozunmasını sağlar ve küçük moleküllü organik bileşikler oluşur. Bu küçük moleküllü bileşikler yağ hava oksidasyonu yöntemiyle kolaylıkla atık sulardan uzaklaştırılabilir[21,22].

3.3.2 Pestisidler

Günümüzde dünya nüfusu hızla artmakta, artan nüfus sayısı da yiyecek talebindeki hızlı artışı beraberinde getirmektedir. Artan yiyecek ihtiyacının karşılanmasının yolu tarımda birim alandan daha fazla verim alınmasını sağlamaktan geçmektedir. Ancak tarım arazilerinde yüksek verim alınmasını etkileyen pest denilen doğal zararlılar (böcekler, mantarlar, kemirgenler, nematadlar ve akarlar vb.) mevcuttur. Böceklerden mantarlara zararlı böcekler ve kemirgenlere, akarlar ve nematadlar gibi canlılara kadar değişen canlı grupları, tarımda yüksek verim alınmasını etkilemekte bir anlamda da insanların yiyeceklerine ortak olmaktadır. İşte bu durumun önlenmesi ve insanlarla hayvanlara zararlı olan çeşitli hastalıkların engellenmesi amacıyla pestisit adı verilen kimyasal maddeler tarımda kullanılmaktadır[6].

Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan suni organik kimyasal maddeler, tarım alanlarında kullanılan pestisit ve herbisitler, suda doğal olarak güç parçalananan bileşiklerdir. Bu tür bileşiklerin bir kısmı canlı bünyelerinde birikime ve toksik etkilere neden olurlar. Diğer bir kısmı ise canlı bünyede mutojen ve kanserojen etkiler yapar[6].

3.3.3 Deterjanlar

Sentetik deterjanların içerdikleri fosfor nedeni ile alıcı ortamlarda ötrofikasyona neden olduklarının yanısıra ayrıca deterjanların sularda neden olduğu köpük, estetik bir sorun olarak ortaya çıkar. Bunun ötesinde deterjanlar kimyasal yapılarına bağlı olarak alıcı su ortamlarında çeşitli düzeylerde kirliliğe neden olabilirler. Deterjanların ham maddesi olan alkilbenzen sülfanatlar (ABS) alıcı ortamlarda parçalanması çok güçtür. Bu nedenle pek çok ülkede deterjan üreten endüstriler ABS üretimini durdurmuş ve onun yerine Lineer Alkil Sülfanat (LAS) üretimine başlamışlardır. LAS'lar aerobik koşullarda biyolojik olarak kolay ayrışabilmekte ve deterjanlarla kirlenme problemi azalmaktadır. Bir diğer önemli kirlenici maddede deterjanlarda katkı maddesi olarak kullanılan ve yüzey aktif maddelerin etkinliğini artırmada özelliği olan Sodyum Tripolifosfat (STPP) olup, kullanımında da çeşitli kısıtlamalar ve yasaklamalar söz konusudur. Katkı maddelerinin birinci görevi suyu yumuşatmaktır. Bunların birçok avantajları yanı sıra fosfor içermesi nedeni ile önemli çevre problemlerine yol açmaktadır. Çünkü STPP içerdiği yüksek düzeydeki P (fosfor) nedeni ile sularda alg çoğalmasının artmasına ve dolayısıyla oksijen azaltımına neden olmaktadır. Bu durumda su canlıları yok olup, ötrofikasyon ortaya çıkmaktadır[17,21].

3.3.4. Endüstriyel çözücüler

Sayıları her geçen gün artan ve pek çok endüstriyel aktivitede kullanılan bu grup bileşiklerin kanserojen oldukları bilinmekte ve bu nedenle bu bileşiklerin derişimleri içme

sularında sınırlandırılmaktadır. Bu bileşiklerin en yaygın olarak kullanılan ilk altısı; boya, metal işleri, eczacılık, asetat film yapımında kullanılan diklorometan (DCM); florokarbon sentezi ve eczacılıkta kullanılan kloroform (TCM); metal ve plastik temizlemede kullanılan metil kloroform (TCA); yine florokarbon sentezi ve yangın söndürücülerde kullanılan karbon tetraklorür (CTC); metal temizleme ve kuru temizlemede kullanılan trikloroetilen (TCE) ve perkloroetilen (PCE) olarak sıralanmaktadır. Bu bileşiklerden TCE, PCE, TCA ve DCM içme sularında sık sık rastlanan endüstriyel çözücüler olarak tanımlanmaktadır. Sulara karışan diğer bir kısım ise, ultraviyole ışınlarının tesiri ile oksitlenmekte ve zehirli olmayan son ürünlere dönüşmektedirler. Genel olarak bu bileşiklerin atmosferik yarı ömrü, üç ay olarak tanımlanırken; bazı bileşikler için (örneğin TCA) bu süre beş yıl gibi bir düzeye ulaşabilmektedir. Diğer taraftan, buharlaşma yoluyla atmosfere karışan bileşikler, atmosferde oldukça yoğun düzeylere erişebilmekte ve yağmurla tekrar yüzey sularına dönebilmektedirler[17,21].

3.3.5 Dezenfeksiyon sonucu oluşan organik maddeler

Klorun, sulara bulunan doğal organikler olan hümitik ve fulvik asitler ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan klorlu organik bileşikler, sulara bulunan başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri ya da THM'ler olarak tanımlanırken, sulara doğal olarak bulunan bromür de, THM oluşumuna yol açmaktadır. İçme sularında bulunan başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri Çizelge 3.2.'de verilmiştir[17,21].

Çizelge 3.2 İçme sularında bulunan başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri.

Trihalometanlar (THM ler)	Siyanürlü halojenler
Kloroform	Siyanür klorür
Bromodiklorometan	Siyanür bromür
Aldehitler	Klorofenoller
Formaldehitler	2-klorofenol
Asetaldehit	2,4-diklorofenol
Trihaloasetaldehit	2,4,6-triklorofenol

Çizelge 3.3.'de Bazı endüstriyel atıkların kaynakları, özellikleri ve arıtma yöntemleri verilmektedir[17,21].

Çizelge 3.3 Bazı endüstriyel atıkların kaynakları, özellikleri ve arıtma yöntemleri.

Endüstriler	Üretimde Atık Su Kaynakları	Atıkların Genel Özellikleri	Arıtma ve Bertaraf Yön
Konserve	Meyve ve sebzeleri kesme, istifleme, koparma, ayırma, presleme ve kabuğunu soyarak beyazlatma	Yüksek süspense ve katı madde, kolloidal ve çözünmüş organik madde	Izgara, elek, lagünleme, toprak absorpsiyonu veya püskürtmeli sulama
Süt ve mamülleri üretimi	Sütün seyreltilmesi, ayrılmış süt, peynir suyu ve yayık ayrarı	Yüksek çözünmüş organik madde protein, yağ ve laktoz	Biyolojik arıtma, damlatmalı filtre, aktif çamur metodu, oksidasyon hendeği
Et ve kümes hay. Ürünleri	Hayvan kesimi, yağ ve kemiklerin parçalanmasında, yağ ve yıkama suyu	Yüksek çözünmüş ve süspense organik madde, proteinler ve yağlar	Izgara ve elekten geçirme çökeltme ve flotasyon damlatmalı filtrelerden geçirme
Şeker pancarından şeker üretimi	Pancarların taşınımı, yıkama ve preslenmesi sırasında oluşan sular, kireçlemeden sızan sular soğutma kondensatları	Yüksek çözülmüş ve süspense organik madde, şeker ve protein	Atıkların geri kullanımı Koagülasyon ve lagünleme
İlaç ve ecza ürünleri	Kullanılan süzölmüş madde ve yıkama suyu	Yüksek çözülmüş ve süspense organik madde, vitamin	Buharlaştırma ve kurutma, beslemede kullanma
Deri	Derinin kılının kazınması, Islatılması, kirecini giderme, temizleme	Yüksek toplam katı madde, sertlik, tuz, sülfürler, krom, pH, BOİ ve çökelmiş kireç	Dengeleme, çökeltme ve biyolojik arıtma dengeleme ve kimyasal arıtma
Tekstil	Liflerin hazırlanması ve pişirilmesi, hapıl sökme sırasında oluşan atıklar	Oldukça bazik renkli yüksek BOİ yüksek süspense kolloidal ve çözünmüş katı madde	Nötralizasyon, kimyasal çökeltme, biyolojik arıtma damlatmalı filtre, aktif çamur sistemi
Deterjan Üretimi	Deterjan ve sabunların temizleme ve yıkama suları	Yüksek BOİ ve sabun atıkları, yüzey aktif maddeler	Flotasyon ve sıyırma CaCl ₂ ile çökeltme
Kağıt Üretimi	Pişirme, temizleme liflerin yıkanması kağıt hamurunun süzülmesi	Yüksek veya düşük pH, renk, yüksek süspense kolloid ve çözünmüş katı maddeler, organik maddeler, fenol	Çökeltme, lagünleme, biyolojik arıtma, yan ürünlerin kazanılması
Çelik	Kömürün koklaşması, eritme fırınının yıkanması, baca gazları ve çeliğin asit ile temizlenmesi	Düşük pH, asitler, fenol, maden filizi, kok kireç taşı	Nötralizasyon, geri kazanma ve geri kullanma, kimyasal koagülasyon
Kömür Prosesleri	Kömürün ayrılması ve temizlenmesi ile sülfür damarların temizlenmesi	Yüksek süspense katı maddeler kömür, düşük pH, yüksek H ₂ SO ₄ , FeSO ₃	Çökeltme, Flotasyon, drenaj kontrolü ve madenlerin tabakalaşması

3.4 Atık sulardaki Organik Maddelerin Arıtımı

Atık sulardan organik bileşiklerin gideriminde çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Arıtım için kullanılacak yöntem organik bileşiklerin tipine ve derşimine bağılı olarak saptanır[17,21].

3.5 Tekstil Atıksularına Uygulanan Renk Giderimi İşlemleri

Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Bu boyaların %10-15'i boyama prosesleri sonucunda atık su ile alıcı ortama deşarj edilmektedir. Bunun yanında, dünyada boyarmaddeye duyulan ihtiyaç ve kullanımı ise her geçen gün artmaktadır. Tekstil boyarmaddelerinin bütün ekosistem üzerinde negatif etkisinin olduğu açıktır. Tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağılı olarak, ortaya çıkan atık suların özellikleri de farklı olmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boyarmadde miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların, çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeğı ortaya çıkmaktadır. Renkli atık suların doğrudan alıcı ortalama deşarj edilmesinin kontrolsüz şartlarda toksik ve kanserojenik aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkisinin yanında, estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır. Renkli organik bileşikler atık suyun organik yük bakımından genellikle az bir miktarını oluşturmasına rağmen ortama renk vermeleri bunları estetik olarak kabul edilmez kılmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atık sular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atık sularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağılı olarak, boyarmaddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir[23,25].

Tekstil endüstrileri arıtımları çok zor olabilen, birçok bileşen içeren atık sular meydana getirmektedir. Tekstil endüstrisi atık sularında bulunan boyarmaddeler günlük ve saatlik olarak değışebilmektedir. Kompleks kimyasal yapılarından ve sentetik orijinlerinden dolayı tekstil endüstrileri atık sularında bulunan birçok boyarmaddenin renksizleştirme işlemleri zordur. Boyarmaddeler asidik, bazik, dispers, azo, diazo, antrakininon temelli ve metal kompleks gibi, bir çok yapıda olabilmektedir. Azo boyarmaddeler endüstriyel olarak en çok kullanılan boyarmaddelerdir, dünya piyasasında %60-70'lik bir pazar payına sahiptir. Reaktif bm'ler pamuğun yanı sıra yün ve poliamidin boyanmasında da kullanılmaktadırlar ve kullanımı gün

geçtikçe artmaktadır. Tipik reaktif boyama koşullarında (pH>10, sıcaklık 60 °C, tuz miktarı 60-100 g l⁻¹) boyarmaddenin %20-50'si boya banyosunda kalır, bunlar fiske olmamış ve kumaşa karşı afinitesi olmayan boyarmaddelerdir. USA'de boyama işlemleri nedeniyle her gün yaklaşık olarak 1-2 milyon ton atık su meydana gelmektedir ve bu atık suyun çoğu reaktif ve direk boyarmaddeden oluşmaktadır. Bu nedenle reaktif boyarmaddeler tekstil endüstrisinde büyük bir çevresel problem teşkil etmektedir[23,26].

Tekstil boyarmaddelerinin kimyası geniş yelpazede değişiklik gösterdiği için, mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlelerin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle, kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur[27].

Bütün boyarmaddeler aynı düzeyde problem oluşturmazlar. Farklı yüzeylerdeki fikse derecesi ve atık suda kalan miktarları boyarmaddenin arıtmadaki kimyasal davranışını etkiler. Arıtım tesisleri dispers, vat ve reaktif boyarmaddelerin arıtımında kısmen başarı sağlamasına rağmen reaktif, asit ve birbirini etkileyen karışım halindeki boyarmadde tiplerinin arıtımında başarısız olmuştur. Ayrıca kanalizasyonda diğer atıklarla karışarak seyrelen ve burada bulunan kimyasallarla etkileşime uğrayan renkli atık suların uzaklaştırılması daha da zorlaşmaktadır. Bu nedenle renk giderimi çalışmalarının atığın olduğu yerde, kaynağında yapılması daha rasyonel bir yaklaşımdır[23].

Atık sularda, renk giderme çalışmaları sırasında ölçülen bir diğer parametre de organik kirleticilerin miktarıdır. Organik kirleticilerin türü ve miktarı genelde ayrı ayrı tesbit edilemez, bunun yerine kirleticilerin toplam etkisini ölçen bazı parametreler tesbit edilir. Bunların en önemlileri biyokimyasal oksijen ihtiyacı, kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam organik karbondur[23].

3.6 Ölü hücrelerle yapılan çalışmalar

NADH (nikotinamid adenin dinükleotid) ile renk giderimi çalışmasında; NADH'nın azo boyarmaddelerin renk gideriminde ve parçalanmasında etkili olduğu belirtilmiştir. Mekanizma azo gruplarının protonlanması ve sonuçta azo bağının kırılarak aromatik amin oluşumuna neden olması şeklinde açıklanmıştır. Bu çalışma ile insan vücuduna giren boyar maddelerin yıkılmaları sonucunda karsinojenik amin oluşumuna neden olabilecekleri gösterilmiştir. Ölü hücrelerle yapılan çalışmalarda mekanizma adsorbsiyon ve iyon değişimi gibi fizikokimyasal ilişkileri içeren biyosorbsiyon temeline dayanmaktadır. Yapılan çalışmalarda fungus besi ortamında yetiştirildikten sonra renk giderim çalışmalarında kullanılmadan önce ısı ile

öldürülmektedir. Bu şekilde bir adsorban gibi değerlendirilen fungusun metabolik faaliyetlerinin ve enzimlerinin aktif olması engellenmiş olmaktadır[28].

3.7 Enzimlerle yapılan çalışmalar

Canlı hücreler için temel mekanizma biyolojik yıkımdır. Çünkü hücreler lignini ve boyarmaddeleri parçalayabilen lakkaz, mangan peroksidaz, lignin peroksidaz enzimlerini hücre dışında sentez edebilmektedirler. Bu tür bir enzimatik atak molekülün hücre içine alınmasına gerek olmaksızın parçalayabildiğinden etkili olmaktadır. Bununla beraber bu enzimlerin sentezleri fungus türleri arasında farklılık gösterdiğinden boyarmaddelerin yıkımlarının da fungus türleri arasında farklı olmasına neden olmaktadır. Enzimler atık su işlemlerinde proses kontrolünün basitliği ve biyolojik uygunluğu gibi nedenlerden dolayı çekici bir opsiyon temsil ederler. Renk giderme *Streptomyces sp.*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Pycnoporus cinnabarinus*, *Pleurotus sp.*, *Trametes versicolor* ve *Bjerkandera adusta* enzimlerini kullanarak gerçekleştirilmiştir[29-33].

3.8 Tekstil Atık Sularının Geri Kazanımı

Bütün renk giderimi çalışmalarına göz önünde bulundurulan diğer bir husus da atık suyun geri kazanılması olmuştur. Tekstil yaş proseslerinde oldukça yüksek miktarlarda birçoğunda da sıcak olarak kullanılan suyun geri kazanılması hem su hemde enerjiden tasarruf sağlayacaktır. Membran ile, flokulasyon ile, ozonlama ile su geri kazanımı mümkündür[23].

Reaktif boyama atık suyunun ozonlama ile geri kazanımı üzerine yapılan bir çalışmada aynı haslık ve tonda renk elde edilerek atık suyun 10 kez yeniden kullanılabilirdiği görülmüştür. Ozonlanmış atık suyun yeniden kullanımı tuz, su ve atık su arıtım maliyetlerini düşürür. Sonuç olarak şunu söylemek gerekir ki, Avrupa'da atık suyun rengi ve kirliliği üzerine oldukça ciddi çalışmalar vardır ve NRA (Ulusal Nehirler Otoritesi) kurumu kirlilik düzeylerine sıkı kısıtlamalar ve denetlemeler getirmiştir. Bu konuda yakın gelecekte oluşturulacak yeni standartların yürürlüğe girmesiyle tekstil imalatçıları oldukça büyük sıkıntılar yaşayabilir. Bu nedenle renk giderme çalışmaları üzerinde ciddiyetle durulması gereken bir konudur[23].

Bu nedenle probleme en başından yaklaşılmalı ve oluşturulabilecek en az kirlilik oluşturulmalıdır[23]. Bunun için:

- Daha etkili boyarmadde ve kimyasal kullanımı
- Toksik olmayan maddelerin seçimi
- Düşük çözelti oranlarında çalışma
- Kimyasalların geri kazanımı çalışmaları yapılmalıdır[23].

4. MİKROORGANİZMALAR

4.1 Mikroorganizmaların Genel Özellikleri

Canlılar alemi ribozomal RNA dizi analizlerine göre genel olarak üç grupta incelenebilir[35].

4.1.1 Öbakteriler

Hücre yapıları ökaryotlara benzerdir. Çoğu bakteri bu gruba girer[35].

4.1.2 Ökaryotlar

Oldukça gelişmiş canlılar grubudur. Hücre yapılarında farklılıklar vardır. Mantarlar (sapkalı mantarlar, küfler ve mayalar), tek hücreli hayvanlar (protozoalar) ve su yosunları (algler) bu gruba girerler[16,35].

4.1.3 Arkebakteriler

Genellikle güç çevre koşullarında yaşarlar. Metan üreten bakteriler olarak adlandırılan metanojenler bu gruba aittir. Yine bu grupta yer alan termoasidofiller de yüksek sıcaklık ve düşük pH değerlerine sahip ortamlarda büyüyebilirler. Sadece çok yüksek tuz derişimindeki ortamlarda büyüyebilen halobakterilerde bu grubun diğeri bir üyesidir. Bu üç grupta yer alan canlıların çoğu biyokimya mühendisliğinde oldukça önem taşırlar ve çeşitli ürünlerin eldesi, enzim ve protein ayırma ve saflaştırma, genetik ve medikal uygulamalar, atık suların arıtılması gibi birçok amaç için geniş ölçüde kullanılırlar. Mikroorganizmalar doğada, su ve toprakta, bazı gıda maddelerinde, gelişmiş canlıların deri ve bağırsaklarında, organik maddelerde hemen her yerde bulunurlar. Mikroorganizmalar yapılarında (virüsler hariç) yaklaşık %75-80 oranında su içerirler. Bakteri, maya ve tek hücreli alglerin kuru ağırlıklarının %50'si proteinden oluşur. Mantarlar gibi daha karmaşık mikroorganizmaların hücre duvarını oluşturan inert polisakkarid bileşikler ise, kuru ağırlıklarının büyük oranını oluşturur. Virüsler hariç bütün mikroorganizmaların diğeri bir önemli bileşeni de lipidlerdir. Mikroorganizmalar uygun koşullarda büyür, gelişir ve çoğalırlar, uygun olmayan ortamlarda üreyemezler, ya ölürler ya da bu ortamlara dayanacak şekiller oluştururlar. Mikroorganizmaların gelişmesi ve üreyebilmesi için gerekli şartları sağlayan (ortam pH'ı, nemlilik, oksijen ve çeşitli derişimlerde kimyasallar) ve gerekli maddeleri içeren ortama besin ortamı denir[36,37].

4.2 Mayalar

Mayalar mantar ailesinin geniş bir bölümünü oluştururlar. Doğada çok yaygın olarak bulunan mayaların hücre yapıları büyük oranda proteinler, polisakkaritler, lipidler ve nükleik asitlerden oluşur. Maya hücre zarı ise genellikle protein, lipid ve fosfat yapıdadır. Genel olarak maya hücrelerinin %75'i su geri kalanı ise diğer maddelerdir. Diğer maddelerin yaklaşık yarısını proteinler, geri kalan kısmını da karbohidratlar, yağlar, aminoasitler, peptidler, vitaminler ve enzimler oluşturur. Mayalarda bulunan enzimler hidrolazlar ve desmolazlar olarak iki ana gruba ayrılabilir. Hidrolaz enzimleri karbohidrolaz, proteaz ve esterazlardır. Karbohidrolazlardan olan glikonaz yedek besin maddesi glikojeni glikoza sakkaraz sakkarozu glikoz ve fruktoza, maltaz maltozu glikoza dönüştürür. Proteazlar yüksek moleküllü proteinleri hidrolize ederek parçalayan enzimlerdir. Esterazlardan olan lipaz, yağları hidroliz eder, fosfataz ise fosforik asitin organik bileşimlerini parçalayarak fosforik asit açığa çıkarır. Desmolaz enzimleri yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerini katalizler. Ayrıca hücre zarında permaazlar da denilen ve dış ortamdan hücre içerisine madde transferini sağlayan enzimler de bulunmaktadır[36,38].

Mayaların üremeleri bölünerek ya da tomurcuklanarak olmaktadır. Bölünerek çoğalan maya hücreleri, hücre ortasından bölünerek bir ara bölme oluşturur ve buradan hücre ikiye ayrılarak aynı büyüklükte iki yavru hücre oluşur. Tomurcuklanarak çoğalan mayalar uygun çevre koşulları bulurlarsa tomurcuklanma ile bir hücreden bir veya daha çok çıkıntı meydana gelir ve bunlar yeni hücreler halinde gelişir. Gelişen bu hücreler daha sonra ana hücreden ayrılır. Tomurcuklanarak çoğalan bir maya hücresi yaklaşık 50-55 defa tomurcuklanabilmektedir. Maya hücreleri, hücre boyutları, şekilleri ve renkleri bakımından geniş bir dağılım gösterirler. Hücre biçimleri genellikle küresel, elipsoid, uç kısımları küresel silindirik (limon yapısına benzer) veya oval olabilmektedir. Mayaların hücre çapları bazı türlerde farklılık göstermesine karşın, genellikle 1-10 µm aralığında değişmektedir. Mayaların gelişebilmeleri ve aktivitelerini devam ettirebilmeleri için bazı ortam şartlarına ve bazı besin maddelerine ihtiyaçları vardır. Mayaların üremelerini etkileyen en önemli ortam şartları pH, sıcaklık ve havalandırmadır. Mayalar asidik ortamda gelişebilen mikroorganizmalardır. Mayalar için en uygun üreme pH'ı 4-4.5 dur. Ayrıca mayalar 0-50 °C arasında değişen geniş bir sıcaklık aralığında üreyebilir. Mayadan mayaya fark etmesine rağmen genellikle hepsi en iyi üremeyi 25-27 °C'de gösterir. Ancak daha düşük ve yüksek sıcaklık maya aktivitesini ve üremesini oldukça yavaşlatır. Mayaların üremesini etkileyen bir diğer etken ise havalandırmadır. Mayalar havalandırılmalı ve havasız ortamda üreyebilirler. Ancak havalandırılmalı ortamda daha hızlı ürerler. Havasız ortamda ise besin maddesini ürüne (etil

alkol) dönüştürürler. Maya büyümesine ortam şartları dışında bazı besin maddeleri de doğrudan etki eder. Heterotrof bir mikroorganizma olan mayaların en önemli ve üremesini kısıtlayan ve kontrol eden besin maddesi karbonhidratlardır. Bu karbonhidrat kaynağı glukoz, sakkaroz, fruktoz, mannoz veya laktoz olabilir. Mayaların üremesine etki eden bir diğer önemli madde ise azottur. Bunun yanında potasyum, fosfor, kalsiyum, magnezyum gibi maddelere de ihtiyaç duyarlar. İnsanlık tarihinde ilk kullanılan mikroorganizmalar mayalardır. Günümüze kadar yaklaşık 700 çeşit maya kültürü belirlenmiş olmakla beraber yeni maya kültürlerinin tanımlanmasına da halen devam edilmektedir. Mayalar binlerce yıldır insanlar tarafından değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Mayaların ilk kullanımının Babil'liler, Sümer'ler ve Mısır'lılar tarafından bira ve şarap üretiminde ve hamurun mayalanmasında olduğu sanılmaktadır Modern çağda ise mayalar geleneksel gıda endüstrisinde (ekmek mayası üretimi, çeşitli enzimler, pigmentler, gıda asitlendiricilerin elde edilmesi) kullanımlarının yanısıra, birçok fermantasyon prosesinde (bira, etanol) de kullanılmaktadır. Mayaların gelecekte yenilenebilir enerji kaynaklarında, çevresel biyoteknolojide ve insan sağlığını ilgilendiren pek çok biyolojik gelişmede daha geniş uygulama alanı bulacağı beklenmektedir. Enerji üretimi açısından bakıldığında mayaların metabolik olarak etanol ürettikleri bilinmektedir. Bu üretimi yenilenebilir karbonhidratlar üzerinden gerçekleştirdiği göz önüne alındığında bunun büyük bir avantaj sağlayacağı görülmektedir. Mayaların çevresel biyoteknolojide de gittikçe artan önemde kullanılacağı tahmin edilmektedir. Atık sulardan biyosorpsiyon ve biyobirikim yöntemleriyle ağır metal iyonlarının ve boyarmaddelerin giderimi ve geri kazanımı çalışmalarında çeşitli türdeki mayalar başarıyla kullanılmaktadır. Mayaların zorlu ortam koşullarında, örneğin, asidik ve toksik etkiye sahip ağır metal iyonu, boyarmadde içeren ortamlarda üreyebilme dayanıklılığı göstermesi ve bu tür maddeleri hücre içerisine alabilme özelliğinin bulunması (biyobirikim), mayaların diğer mikroorganizmalara göre üstünlüğünü göstermektedir. İlaç endüstrisinde aşı üretimi ve özellikle insan tedavi amaçlı proteinlerin, hormonların ve kan faktörlerinin üretiminde de mayalar kullanılmaktadır. Tek hücre proteinlerinin üretilmesi ve bunların farklı fonksiyonel gruplar içermesi önemli uygulamalardan sayılabilir. Mayalar asidik pH'a sahip ve boyarmadde ve/veya ağır metal kirliliği içeren ortamlarda iyi üreyebilen mikroorganizmalardandır ve boyarmadde ve ağır metal iyonlarının biyobirikim yöntemiyle gideriminde başarıyla kullanılabilir. Hem boyarmadde hem de metal iyonlarının birlikte bulunduğu ortamlar ise endüstriyel atıksu özelliklerini daha gerçekçi olarak yansıtmaktadır. Bu durumda mikroorganizmanın üremesini ve her bir bileşenin biyobirikimini etkileyen parametrelere ek olarak bileşenin türü, her birinin derişimi, bileşenlerin karışım oranı, vb incelenmesi gerekir[36,38].

4.3 Biyobirikim

Biyobirikim, akışkan fazda çözülmüş halde bulunan belirli bileşenlerin aynı ortamdaki bir canlı hücre zarından geçerek, hücre içerisinde biriktirilmesi olayıdır. Canlı hücrelerin ürettiği ortamdaki belirli bileşenlerin hücre içine alımı, hücre içi ve dışı derişim farkından dolayı oluşan sürücü güç ile bu maddelerin hücre zarından geçerek, hücre içinde birikmesi şeklinde olmaktadır. Difüzyona sebep olan sürücü güç kimyasal potansiyel olarak adlandırılır ve bu durum, hücre dışındaki kimyasal hücre içerisine hareket ettirir[38,42].

Bu durum Gibbs serbest enerjisi ile ifade edilirse;

$$\Delta G = -RT \ln(C_{dış}/C_{iç})$$

formülüne göre $C_{dış}$ derişimi her zaman büyük olacağından, bu işlemin sonucu daima eksi çıkacaktır. Yani ortamdaki maddelerin hücre zarından geçerek hücre içerisine girmeleri istemli bir durumdur. Canlı hücreler, bu maddelerin, ne kadar zehirli etkiye sahip olurlarsa olsunlar hücre içerisine girmelerine engel olamamaktadır. Ayrıca hücre zarında çok sayıda bulunan ve besin maddelerini hücre yüzeyinden alıp hücre içerisine transfer eden çok sayıda transfer edici enzimlerin (transferaz enzimleri), besinlerle beraber bu maddelerinde hücre dışından hücre içerisine transferini gerçekleştirdiği düşünülmektedir. Yani ortamdaki maddelerin hücre zarından kendiliğinden difüzyonu yanında, özellikle taşıyıcı enzimler yardımıyla kolaylaştırılmış difüzyon diye adlandırılan bu mekanizmayla da hücre içine alımı söz konusudur. Hücrenin toksik etkiye sahip ve dönüştüremediği bu maddeleri stoplazma içerisindeki boşluklarda (vakol) diğer hücre içi atıklarla beraber biriktirdiği düşünülmektedir. Hücre içerisine giren bu maddelerin bir kısmının ise yüklerine ve stoplazmanın izoelektrik noktasına göre stoplazmada yer alan bazı proteinlere veya yağ asitlerine bağlandığı varsayılmaktadır. Hücre içerisinde madde biyobirikimini etkileyen bir diğer faktör de o maddenin sudaki çözünürlüğüyle ilgilidir. Hidrofobik bir madde hücre içerisinde kalma eğilimindedir. Biyobirikimle ilgili önerilen başka bir mekanizma ise, hücre içerisine giren ve bir merkeze bağlanan maddenin dış ortamdaki aynı maddenin hücre içine aktarımını hızlandırdığı yönündedir. Aslında biyobirikim oldukça kompleks bir süreçtir ve bugüne kadar mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Mikroorganizmaların üreme ortamlarındaki olumsuzluklar (örneğin ortamın çok asidik ve/veya aşırı tuzlu olması, toksik etkiye sahip bileşenler içermesi, vb) mikroorganizma üremesinin yavaşlamasına ve inhibisyona neden olur. Bazı mikroorganizmalar ise bu uç ortam koşullarında, bu koşullara dayanabilme mekanizmaları geliştirebilir ve çok iyi üreyebilir. Yine bazı mikroorganizmalar eğer ortamda boyarmadde ve/veya ağır metal iyonları varsa bu iyonların toksik etkisine karşı direnç kazanabilir ve bu iyonları hücre içinde biriktirebilir ve bu özellik atık su arıtımında kullanılabilir. Genellikle

arıtım, yapay besin ortamlarında gerçekleşir. Biyobirikimi etkileyen bazı önemli parametreler arasında ortam pH'ı, sıcaklık, substrat ve kirletici derişimleri, hücre sayısı ve yüzey alanı sayılabilir. Canlı hücrelerin optimum üreme pH'ı ve sıcaklığı daha yoğun ve hızlı hücre üremesine dolayısıyla da hücre zarından geçen madde derişiminin artmasına neden olmaktadır. Ayrıca çözeltideki hidronyum iyonlarının hücre zarından geçerken oluşturdukları etki diğer maddelerin transferini de kolaylaştırmaktadır. Tam olgunluğa erişmiş hücrelerin yüzey alanı daha büyük ve hücre aktiviteleri üst seviyededir, dolayısıyla daha fazla madde transferine imkan tanımaktadır. Yine hücre sayısının fazlalığı birikim kapasitesinin artmasına olanak sağlar[38,42].

Literatürde çeşitli boyarmadde ve ağır metal iyonlarının farklı türden alg, bakteri, maya ve küf mantarlarına tekli biyobirikimiyle ilgili bazı çalışmalara rastlanmaktadır[38,42].

Aksu (2003), yaptığı bir çalışmada boyarmadde bulunan ortama alıştırılmış canlı *Saccharomyces cerevisiae* mayasının Remazol Blue, Remazol Black B ve Remazol Red RB boya larına biyobirikimini başlangıç pH'ı ve başlangıç boya derişiminin fonksiyonu olarak incelemiştir, her üç boya için optimum pH degerini 3 olarak belirleyerek 380.1 mg l⁻¹ başlangıç Remazol Blue derişiminde 84.6 mg g⁻¹; 410 mg l⁻¹ başlangıç Remazol Black B derişiminde 88.5 mg g⁻¹; 324.4 mg l⁻¹ başlangıç Remazol Red RB derişiminde ise 48.8 mg g⁻¹ maksimum biyobirikim kapasitesi degerleri elde etmiştir[42].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Cihazlar

Deneyde boyar maddelerin absorpsiyon değerlerinin ölçülmesi amacıyla Shimadzu marka Double-Beam model UV spektrofotometresi kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri Heidolph marka ısıtıcılı-manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Çözelti karışımlarının pH ayarlamaları WTM marka pH metre kullanılarak yapılmıştır. Biyokütlenin Zeta ölçümleri Zeta-Meter System 3.0+ cihazıyla yapılmıştır. Biyokütlenin IR ölçümleri için Bruker Vertex 70 FTIR spektrometresi kullanılmıştır.

5.2 Adsorban Madde ve Tekstil Boyar Maddesi

Çalışmalarda kullanılan biyokütlenin idenfikasyonu ve biyokimyasal özellikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Deneylerde adsorplanan maddeler olarak kullanılan AM 225 ve AM 062 boyar maddeleri hiç bir kimyasal muameleye tabi tutulmadan kullanılmıştır. Bu boyar maddelerin kimyasal formülleri ve özellikleri Çizelge 6.2’de verilmiştir.

5.3 Adsorban Madde Miktarının Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

Bu çalışmada değişik miktarlarda adsorban madde tartılmış ve adsorban kütesinin tekstil boyar maddelerin adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu 150 mg l^{-1} , karıştırma süresi 90 dk, ortamın pH’ı 1.0 olacak şekilde ayarlanmıştır. Deneylerde $0,1 \text{ g l}^{-1}$, $0,5 \text{ g l}^{-1}$, 1 g l^{-1} , 2 g l^{-1} , 4 g l^{-1} , 6 g l^{-1} ve 8 g l^{-1} adsorban madde kullanılmıştır. En iyi sonucun alındığı adsorban miktarı diğer deneylerde kullanılmıştır. Adsorban madde miktarının adsorpsiyona etkisine gösteren grafik Şekil 6.1’ de gösterilmiştir.

5.4 pH’ ın Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

Bu çalışmada çözeltilerin pH’ı değiştirilerek adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu 150 mg l^{-1} , 200 rpm hızında, 25°C ’ de deney yapılmıştır. Deneyde ortamın pH’ı 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. En iyi sonucun alındığı pH diğer deneylerde kullanılmıştır. pH’ın biyosorpsiyona etkisi Şekil 6.2’de verilmiştir. Ayrıca, biyokütlenin pH 1-10 aralığında zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Değişik pH’ larda biyokütlenin zeta potansiyelini veren grafik Şekil 6.3’ de gösterilmiştir.

5.5 Temas Süresinin Çeşitli Sıcaklıklarda Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

Önceki deneylerden elde edilen optimum şartlar kullanılmıştır. Deneyler 298 K, 308 K, 318 K, 328 K sıcaklıklarında 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 ve 180. dakikalarda içinde cam pamuğu bulunan pipetle numuneler alınmış ve numune konsantrasyonu Shimadzu

Double-Beam UV spektrofotometresinde ölçülmüştür. AM 225 ve AM 062 boyar maddelerinin biyosorpsiyonuna temas süresinin çeşitli sıcaklıklarda etkisini gösteren grafik Şekil 6.4 ve 6.5’de gösterilmiştir.

5.6 İzoterm Çalışmaları

Langmuir izotermi yüzey denkleminde geç etmeyen adsorban ile adsorpsiyon enerjileri uniform olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu varsayar. Langmuir izoterm modelinin lineer eşitliği aşağıdaki bağıntıyla gösterilir[11].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{q_{max}K_L} \right) \frac{1}{C_e}$$

Bu denklemde q_e , adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), C_e , denge boya konsantrasyonu (mg l^{-1}), q_{max} , tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi ve K_L Langmuir izoterm sabitidir. Langmuir izoterm eğrileri Şekil 6.6 ve 6.7’de gösterilmiştir.

Freundlich izotermi ise yüzeyin kaplanmasının bir fonksiyonu olarak Langmuir eşitliğindeki enerji teriminin değiştiğini ve böylece yüzey enerjisinin heterojen olduğunu varsayar. Freundlich izotermi modelinin lineer eşitliği aşağıdaki bağıntıyla açıklanır[13].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Burada q_e , adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), C_e , denge boya konsantrasyonu (mg l^{-1}) ve K_F Freundlich izoterm sabitidir. Freundlich izoterm eğrileri Şekil 6.8 ve 6.9’da gösterilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermelerinin sabitleri Çizelge 6.3’de verilmiştir.

5.7 Kinetik Çalışmaları

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları adsorpsiyon mekanizması ve adsorpsiyon proses tasarımları hakkında bilgi vermesi bakımından çok önemlidir. Sulu çözeltilerden boyar maddelerin adsorpsiyonu yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden hız kinetikleri ile ifade edilebilir.

Yalancı-ikinci dereceden kinetik denklemi[43];

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t$$

t , zaman (s); q_2 , yalancı-ikinci dereceden adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), k_2 yalancı-ikinci dereceden kinetik sabitidir.

Yalancı-birinci dereceden kinetik denklemi[44];

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303)t$$

t , zaman (s); q_1 , yalancı-birinci dereceden adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), k_1 yalancı-birinci dereceden kinetik sabitidir. AM 225 ve AM 062 boyalarının *Bacillus amyloliquefaciens* üzerine adsorpsiyonu için kinetik eğrileri Şekil 6.10 ve 6.11'de ve kinetik sabitleri Çizelge 6.4'de gösterilmiştir.

5.8 Termodinamik Parametreler

Termodinamik parametreler denge sabitinin değişiminden hesaplanır. Bu sabit adsorpsiyon prosesinin uyduğu izotermin sabitidir. Standart serbest enerjideki değişim (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) aşağıdaki bağıntılarla gösterilir[45].

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$1/T$ ye karşı $\ln K_L$ grafiğinin eğiminden entalpi hesaplanır. $1/T=0$ olduğu noktadan ise entropi bulunur. Bu grafik Şekil 12' de ve termodinamik parametreler Çizelge 6.5'de gösterilmiştir.

Biyosorpsiyon prosesinin aktivasyon enerjisini elde etmek için yalancı-ikinci dereceden hız modelinin sabiti kullanılmıştır. Biyosorpsiyonun aktivasyon enerjisi sıcaklığın fonksiyonu olarak aşağıda verilen Arrhenius eşitliğiyle açıklanır[45].

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Burada, E_a aktivasyon enerjisi, A , Arrhenius faktörüdür. $1/T$ ye karşı $\ln k_2$ grafiğinin (Şekil 6.13) eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır[45].

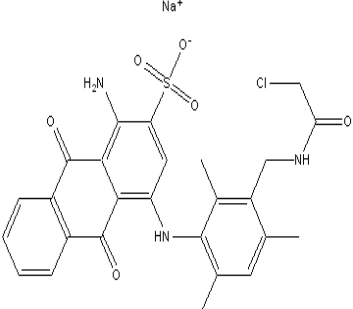
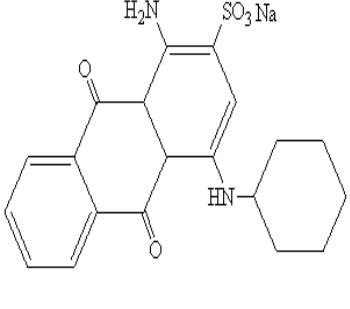
6. SONUÇLAR

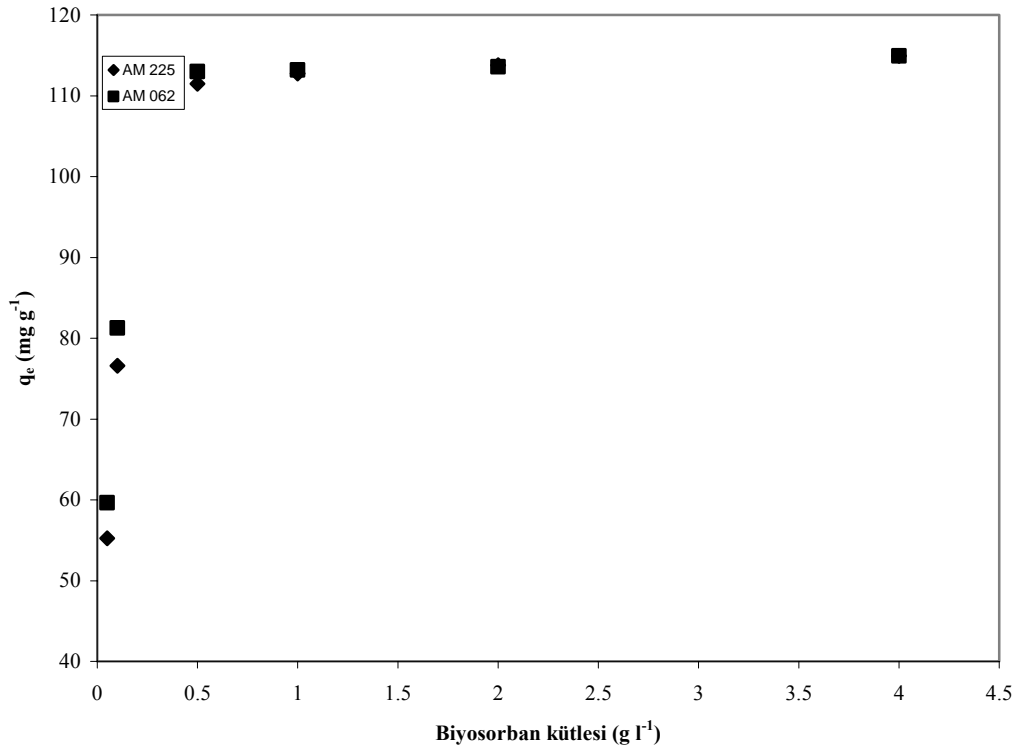
Bu çalışmada biyosorban olarak kullanılan ve bitki dokusundan izole edilen biyokütlenin identifikasyon sonuçları ve biyokimyasal özellikleri Çizelge 6.1’ de, sulu çözeltiden AM 225 ve AM 062 boyar maddelerinin *Bacillus amyloliquefaciens* üzerine biyosorpsiyon sonuçları Şekil 6.1-6.14’ de, deneylerde kullanılan tekstil boyar maddelerinin özellikleri Çizelge 6.2’ de ve biyosorpsiyon prosesinin izoterm, kinetik ve termodinamik sonuçları Çizelge 6.3-6.5’ de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Biyokütlenin identifikasyonu ve biyokimyasal özellikleri.

Negative control	-
Sucrose	+
Tetrazolium red	-
Tagatose	-
Glucose	+
Inositol	-
Galactose	-
Arabinose	-
Xylose	+
Mannitol	+
Raffinose	-
Salicin	-
Amigdalın	-
Inulin	+
Ribose	-
Maltose	-
Trehalose	-
Palatinose	-
Sorbitol	+
N-acetyl-D-glucosamine	-
Amylopectin	-
Potassium thiocyanate	+
%7 Sodium chloride	+
Mandelic acid	+
Oleandomycin	-
Sodium acetate	-
Arabitol	-
Polyamidohygro streptin	+
Nalidixic acid	-
Esculin	+
Species	<i>B. amyloliquefaciens</i>

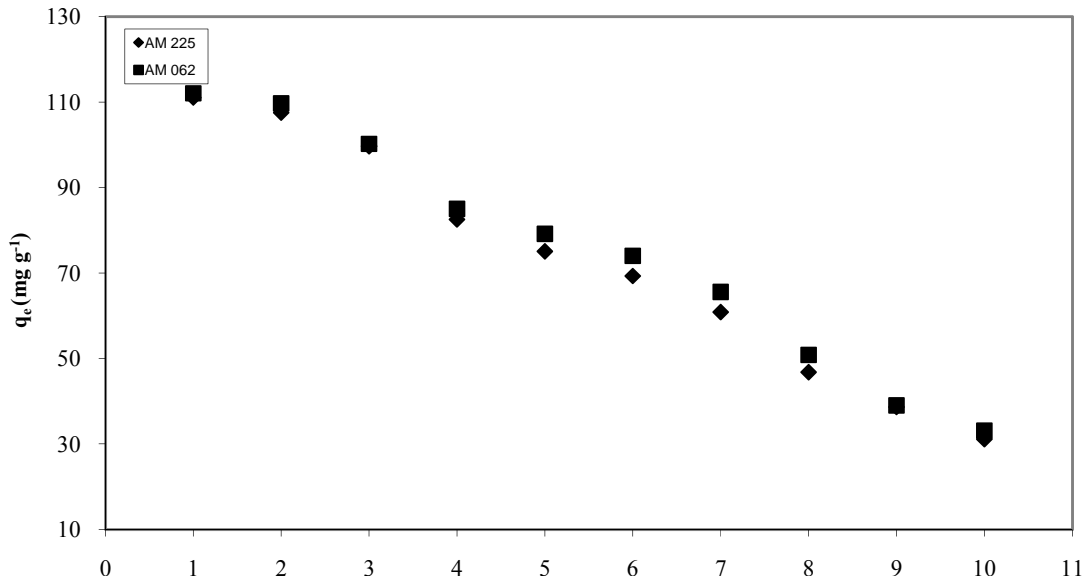
Çizelge 6.2 Tekstil boyar maddelerin özellikleri.

Boya özellikleri	AM 225	AM 062
Tipi	Anyonik	Anyonik
M_w (g mol ⁻¹)	563.99	401.46
Kimyasal formülü		



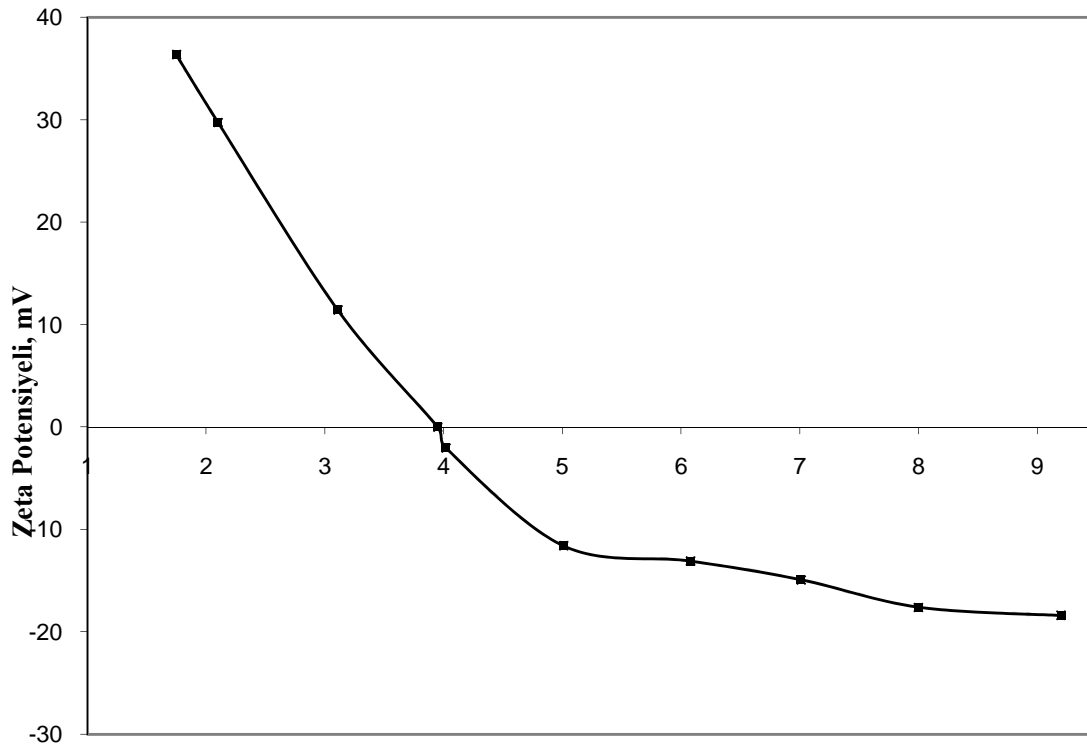
Şekil 6.1 Adsorban konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi.

Şartlar; 150 mg l⁻¹ boya konsantrasyonu, 90 dk karıştırma, 298 K sıcaklık ve pH 1.

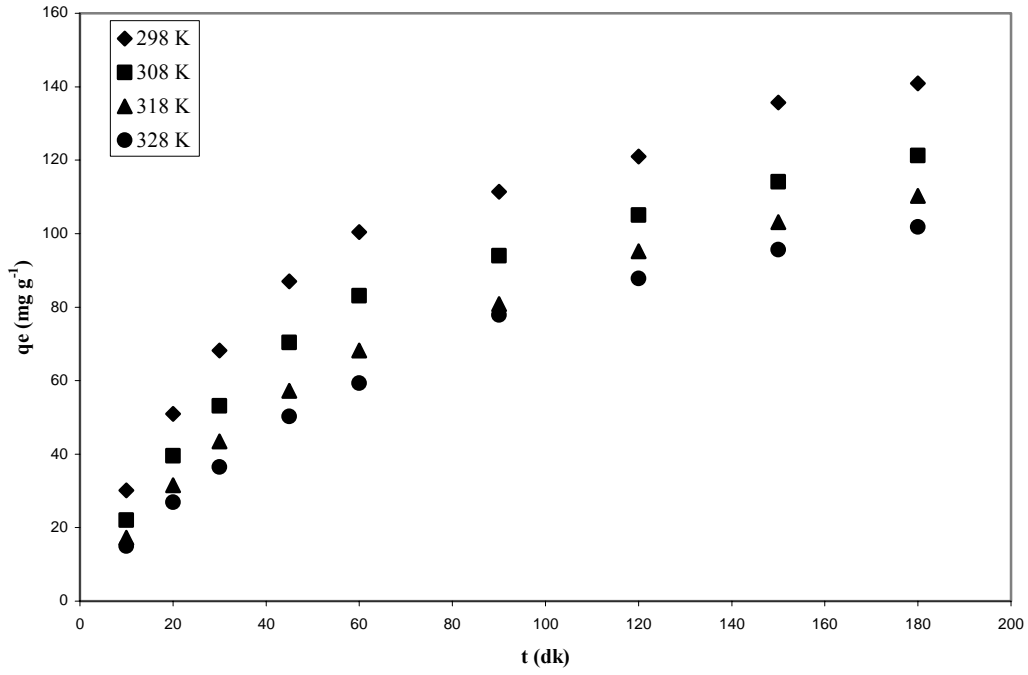


Şekil 6.2 pH'in Etkisinin İncelenmesi.

Şartlar; 150 mg l⁻¹ boya konsantrasyonu, 1 g l⁻¹ adsorban, 90 dk çalkalama, 298 K sıcaklık.

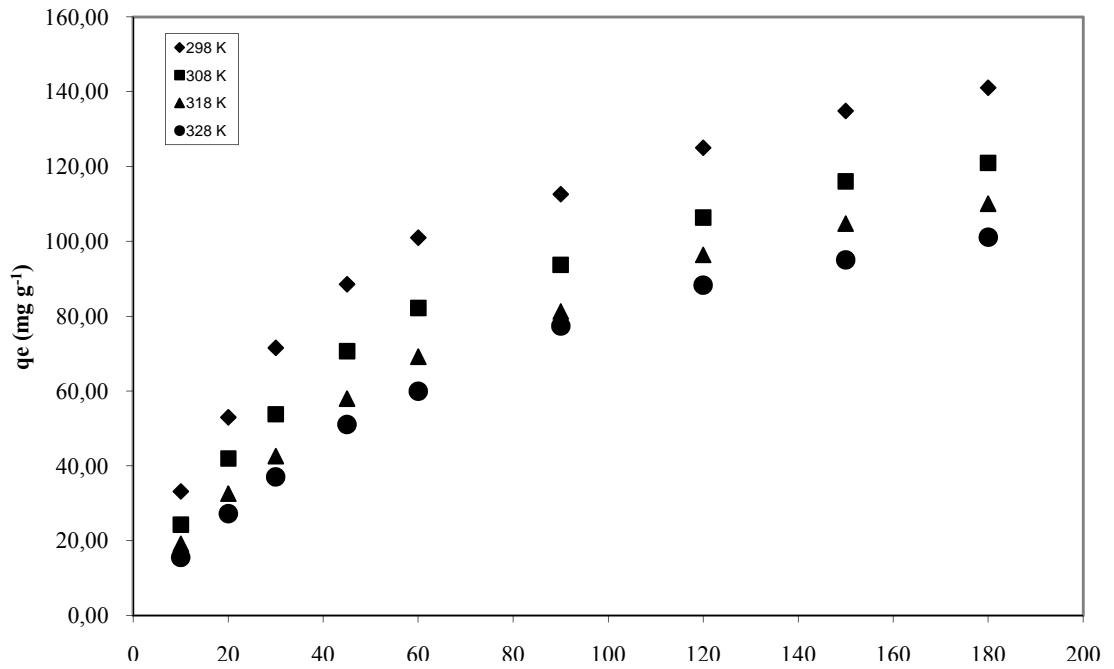


Şekil 6.3 Biyokütlenin zeta potansiyeli.



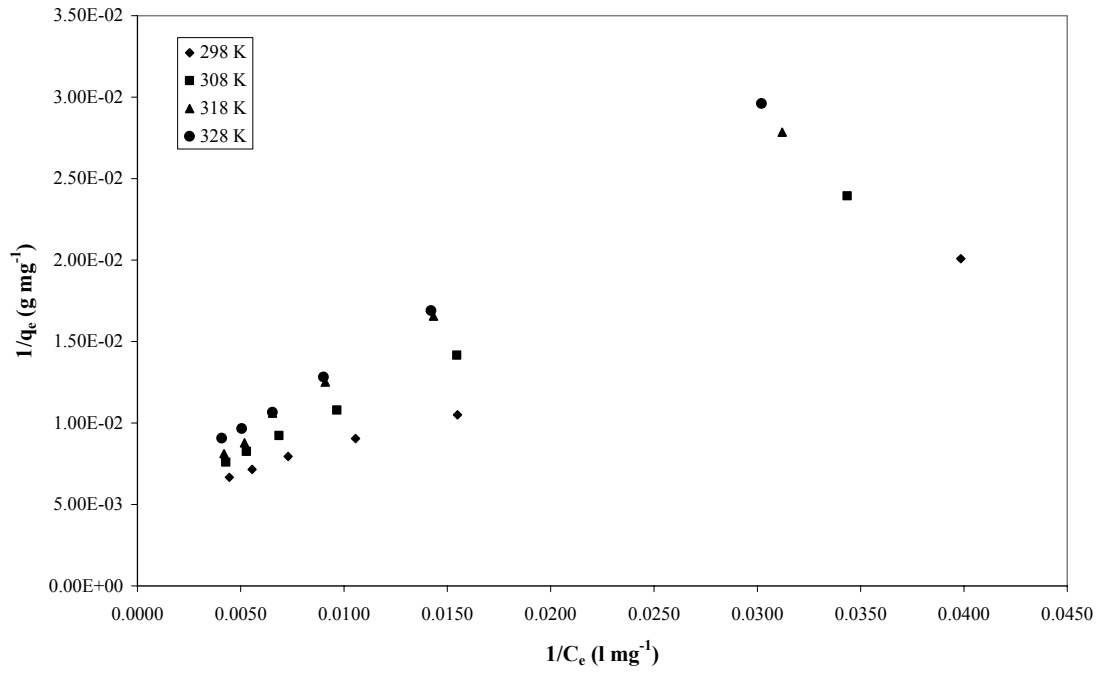
Şekil 6.4 AM 225' nin biyosorpsiyonu için sıcaklığın ve temas süresinin etkisinin incelenmesi.

Şartlar; 150 mg l⁻¹ boya konsantrasyonu, 1 g l⁻¹ adsorban, pH:1.

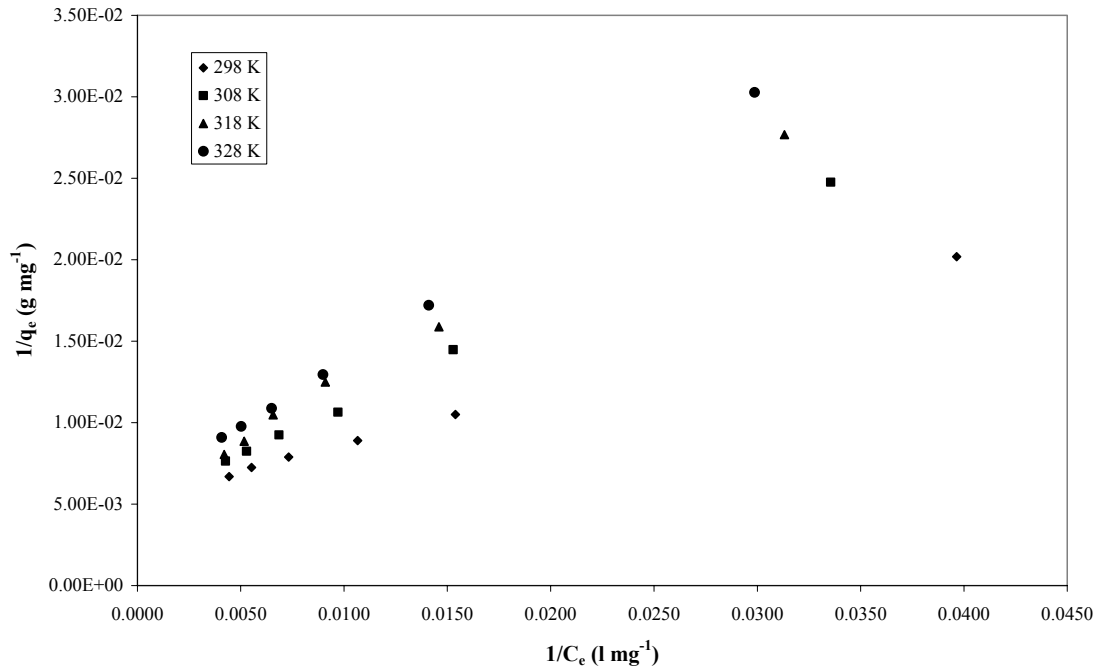


Şekil 6.5 AM 062' nin biyosorpsiyonu için sıcaklığın ve temas süresinin etkisinin incelenmesi.

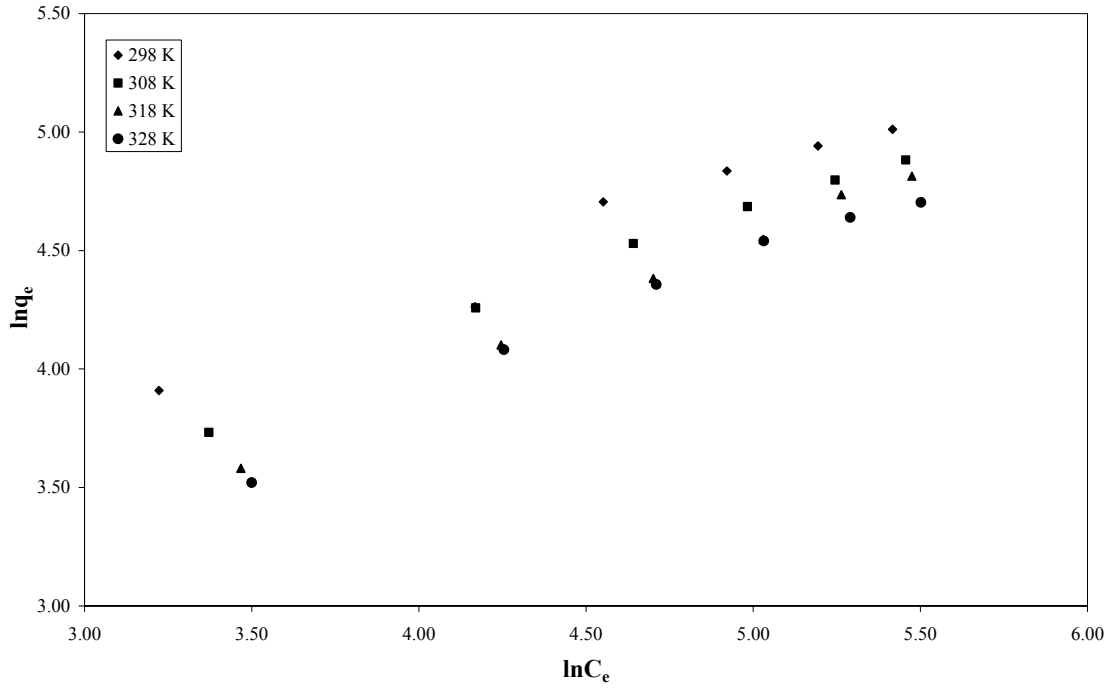
Şartlar; 150 mg l⁻¹ boya konsantrasyonu, 1 g l⁻¹ adsorban, pH:1.



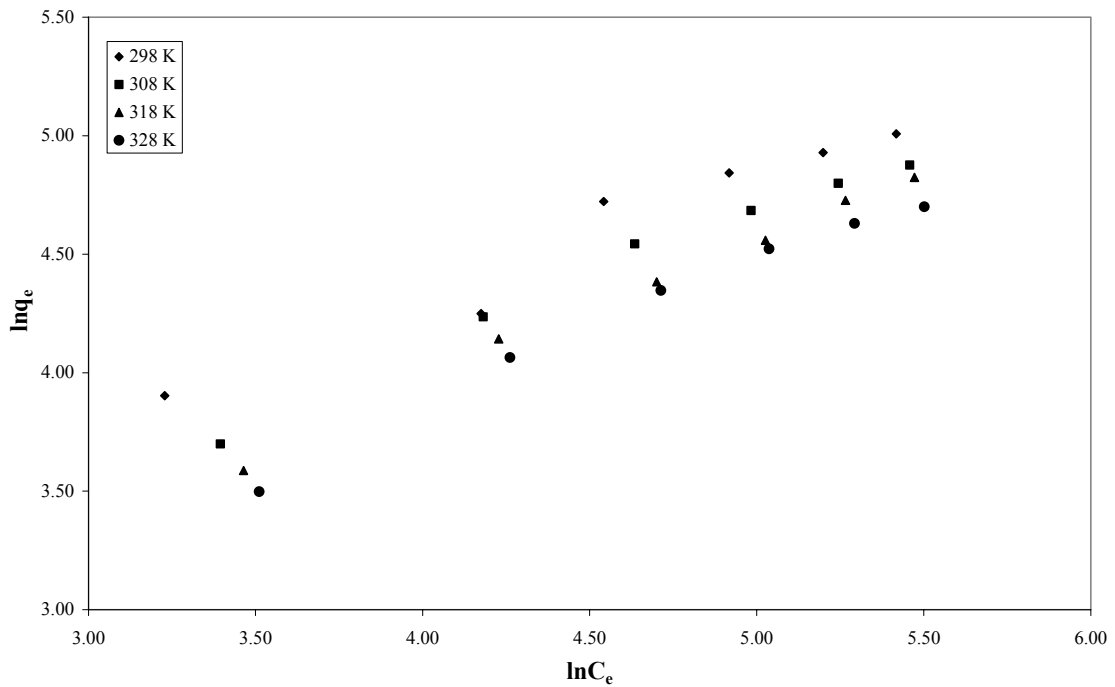
Şekil 6.6 *B. amyloliquefaciens* tarafından AM 225' nin biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi.



Şekil 6.7 *B. amyloliquefaciens* tarafından AM 062' nin biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi.



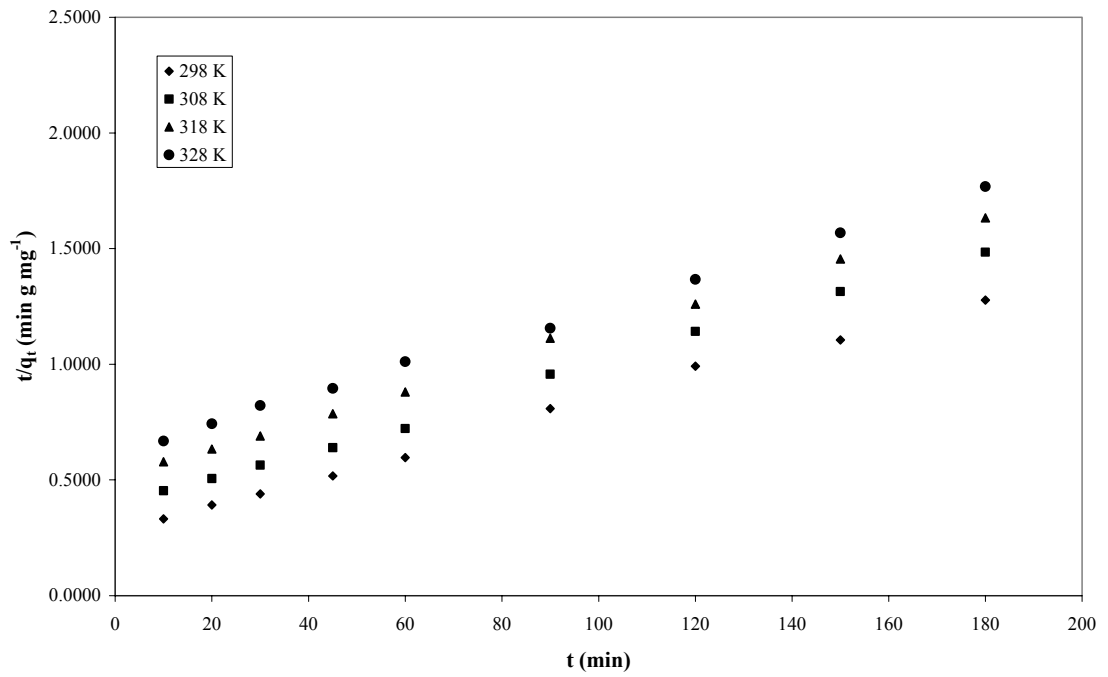
Şekil 6.8 *B. amyloliquefaciens* tarafından AM 225' nin biyosorpsiyonu için Freundlich izoterminin.



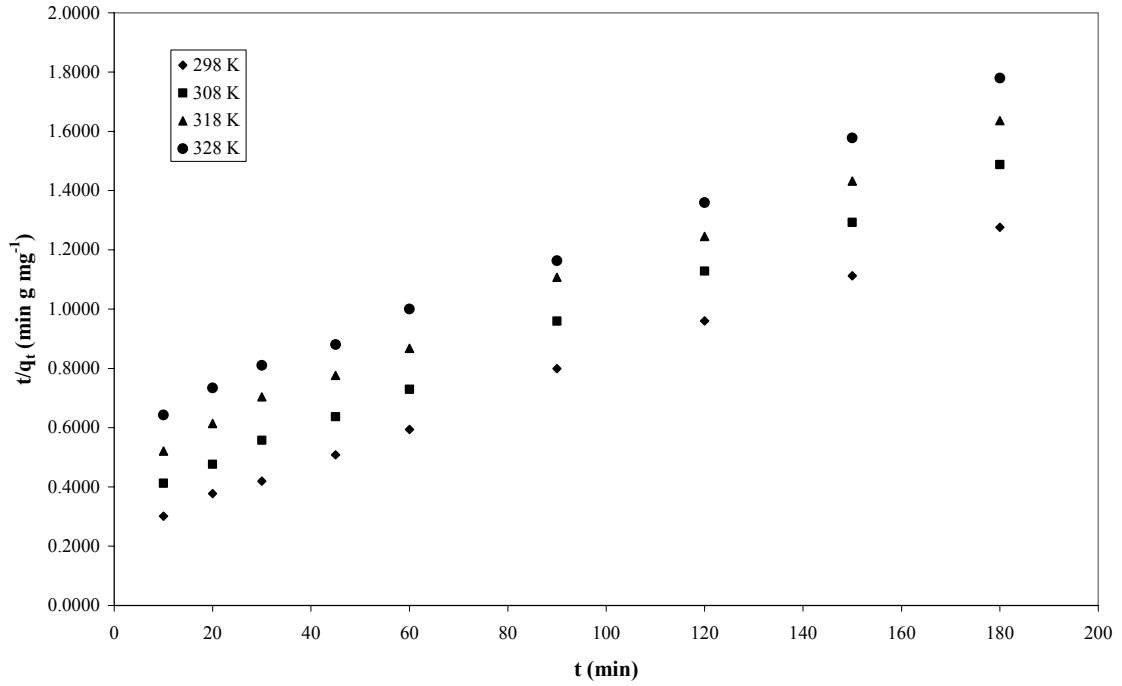
Şekil 6.9 *B. amyloliquefaciens* tarafından AM 062' nin biyosorpsiyonu için Freundlich izoterminin.

Çizelge 6.3 Bisosorpsiyon izoterm sabitleri.

İzoterm modelleri	AM 225				AM 062			
	298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K
Langmuir								
$K_L(1 \text{ mg}^{-1})$	$1,33 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$	$7,73 \times 10^{-3}$	$7,20 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$8,87 \times 10^{-3}$	$7,72 \times 10^{-3}$	$6,79 \times 10^{-3}$
$q_{(\text{max})} (\text{mg l}^{-1})$	200,0	181,8	178,6	175,4	201,6	192,3	181,8	178,6
r_L^2	0,999	0,999	0,996	0,999	0,999	0,999	0,998	0,999
R_L	0,200	0,248	0,301	0,316	0,204	0,273	0,302	0,329
Freundluich								
1/n	0,533	0,551	0,618	0,598	0,534	0,574	0,609	0,609
$K_F(1 \text{ mg}^{-1})$	8,76	6,82	4,28	4,43	8,67	6,08	4,55	4,14
r_F^2	0,965	0,990	0,997	0,983	0,954	0,985	0,995	0,985



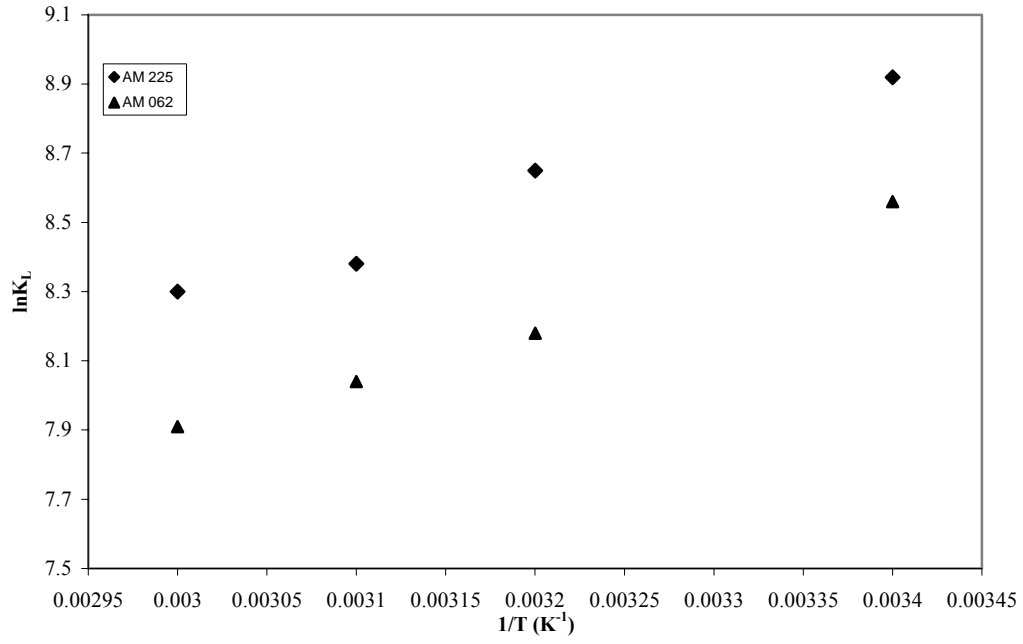
Şekil 6.10 *B. amyloliquefaciens* tarafından AM 225' nin biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği.



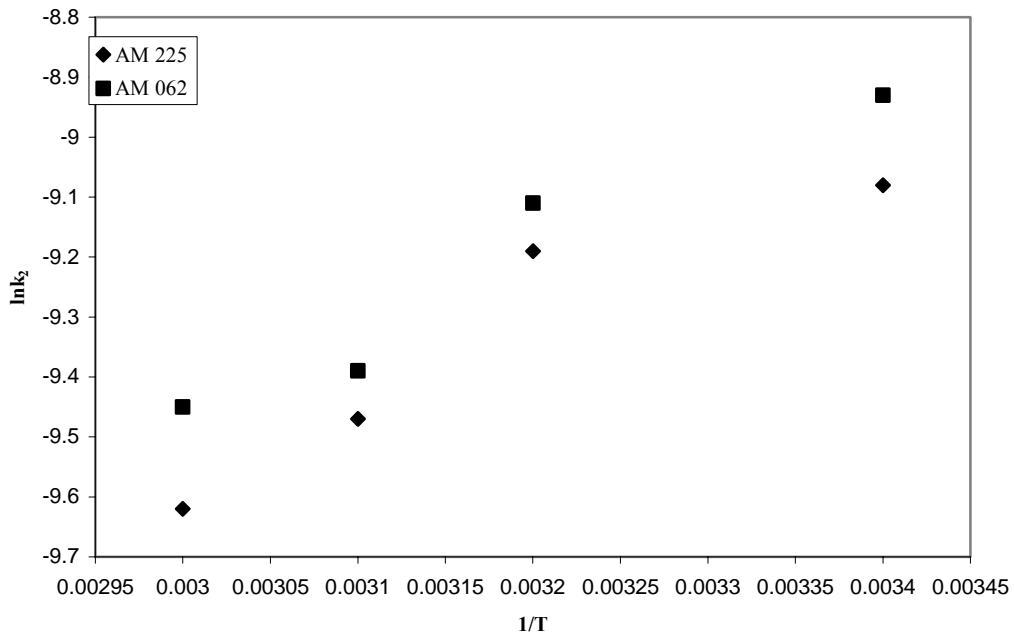
Şekil 6.11 *B. amyloliquefaciens* tarafından AM 062' nin biyosorpsiyonu için yalancı-ikinci dereceden kinetik model grafiği.

Çizelge 6.4 Biyosorpsiyon kinetik sabitleri.

Boyalar	T (K)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	k_1 (dk ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	r_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	r_2^2
AM 225	298	111,8	$1,87 \times 10^{-2}$	132,83	0,957	$1,14 \times 10^{-4}$	178,57	0,999
	308	93,99	$1,77 \times 10^{-2}$	116,84	0,987	$1,02 \times 10^{-4}$	161,29	0,998
	318	80,5	$1,75 \times 10^{-2}$	116,68	0,984	$7,75 \times 10^{-5}$	158,73	0,999
	328	77,5	$1,84 \times 10^{-2}$	113,79	0,988	$6,67 \times 10^{-5}$	156,25	0,999
AM 062	298	112,57	$2,07 \times 10^{-2}$	137,09	0,955	$1,32 \times 10^{-4}$	172,41	0,999
	308	93,75	$1,96 \times 10^{-2}$	124,65	0,972	$1,11 \times 10^{-4}$	158,73	0,999
	318	81,25	$1,91 \times 10^{-2}$	122,21	0,974	$8,38 \times 10^{-5}$	156,25	0,997
	328	77,35	$1,87 \times 10^{-2}$	112,75	0,990	$7,83 \times 10^{-5}$	153,85	0,999



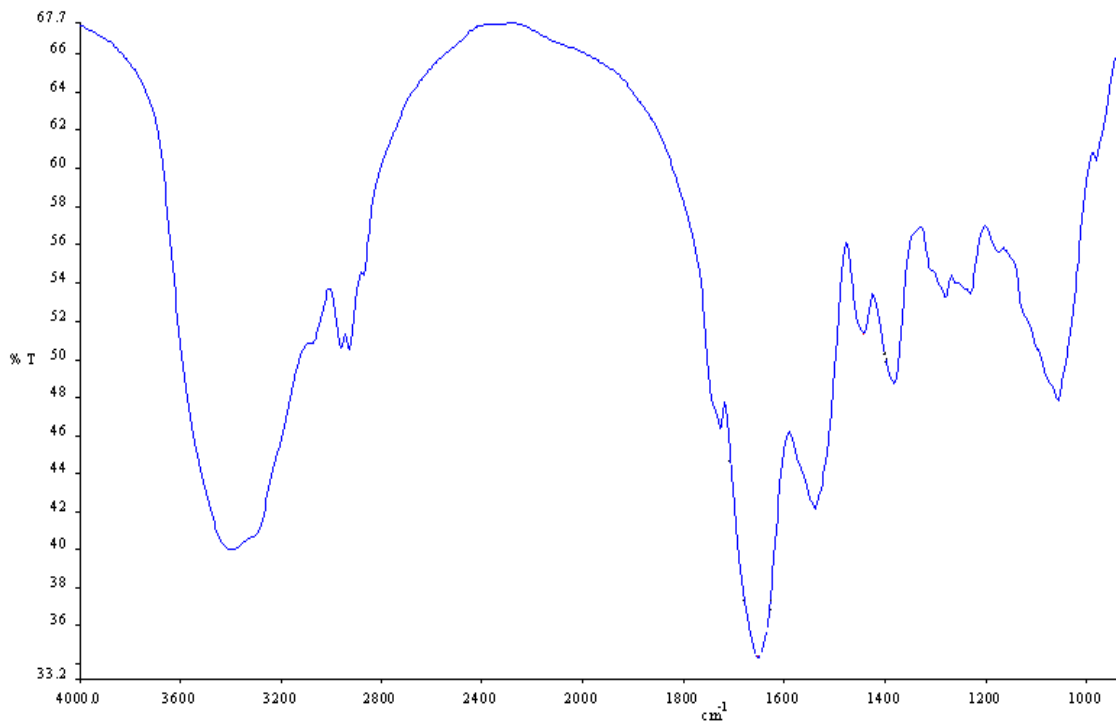
Şekil 6.12 *B. amyloliquefaciens* tarafından AM 062 ve AM 225'in biyosorpsiyonu için $\ln K_L$ -1/T grafiği.



Şekil 6.13 *B. amyloliquefaciens* tarafından AM 062 ve AM 225' in biyosorpsiyonu için $\ln k_2$ -1/T grafiği.

Çizelge 6.5 Termodinamik parametreler.

Boyalar	T (K)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
AM 225	298 K	-11,9	-22,9	-13,2	+28,8
	308 K		-22,5		
	318 K		-22,6		
	328 K		-22,3		
AM 062	298 K	-11,0	-21,1	-13,1	+24,3
	308 K		-20,5		
	318 K		-21,6		
	328 K		-21,7		

**Şekil 6.14** Biyokütlenin FT-IR spektrumu.

7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Son yıllarda su kirliliği kontrolü büyük önem kazanmıştır. Alıcı su kaynaklarına verilen boyar maddeler organik yük olarak bu kirliliğin küçük bir kısmını oluşturmaktadır; ancak alıcı ortamda çok düşük konsantrasyonlarda boyar madde bulunması bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Günümüzde boyar maddelerin giderimi büyük oranda fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntemlerin maliyeti oldukça yüksektir ve ortaya çıkan büyük miktardaki konsantre çamurun bertarafı problemlere neden olmaktadır. Bu nedenle büyük hacimli atık sulardaki boyar maddelerin etkili ve ekonomik bir şekilde giderilebilmesi için biyolojik sistemler gibi alternatif yöntemlere gereksinim vardır. Bu çalışmada, *Bacillus amyloliquefaciens* üzerine AM 225 ve AM 062'nin biyosorpsiyonu incelenmiştir.

Biyosorban kütesinin AM 225 ve AM 062 adsorpsiyonuna etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi derişimdeki 1 g l⁻¹ den sonraki artışın adsorpsiyon üzerine önemli bir etkisi olmamıştır. Dolayısıyla litrede 1 g dan daha fazla adsorban kullanımı gereksiz olacaktır. (Şekil 6.1).

Adsorpsiyon prosesinde çözelti pH'ı önemli rol oynar. Bu çalışma da pH ın biyosorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş olup, en iyi adsorbsiyon kapasitesi pH 1 iken elde edilmiştir. Çözelti pH'ı azaldıkça *Bacillus amyloliquefaciens*'in adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Çözelti ortamında asidik boyalar anyonik davranış gösterirler. *Bacillus amyloliquefaciens*'in değişik pH' lardaki zeta potansiyeline bakıldığında asidik ortamda (pH<3.95) katyonik yüzeye sahip olduğu görülmektedir (Şekil 6.3). Dolayısıyla asidik ortamda adsorban-adsoplanan arasındaki elektrostatik çekimden dolayı biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Asidik boyalarının adsorpsiyonlarının asidik pH' larda daha iyi olması beklenen bir sonuçtur (Şekil 6.2).

AM 225 ve AM 062 in adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı çalışmada ise sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür. Bu da asidik boyaların biyosorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ve bu sebepten dolayı sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun azaldığını göstermektedir (Şekil 6.4 ve 6.5).

İzoterm çalışmaları adsorpsiyon prosesinin tasarımını belirlemede önemli rol oynar. Sulu çözeltilerden AM 225 ve AM 062 boyasının *Bacillus amyloliquefaciens* üzerine biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmüştür. Çünkü izotermilerin lineer

regrasyon analizlerine bakıldığında Langmuir izotermelerinin r_L^2 değeri (Şekil 6.6 ve 6.7) Freundlich izotermine r_F^2 değerinden (Şekil 6.8 ve 6.9) daha yüksek bulunmuştur.

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için yalancı-ikinci dereceden ve yalancı-birinci dereceden kinetik modelleri araştırılmıştır. Lineer regrasyon analizlerinden sonra adsorpsiyon prosesinin yalancı-ikinci dereceden kinetiğe uyduğu bulunmuştur (Şekil 6.10 ve 6.11).

Termodinamik parametreler incelendiğinde (Çizelge 6.5) AM 225 ve AM 062 nin *Bacillus amyloliquefaciens* üzerine biyosorpsiyonun entalpi değerlerinin negatif olduğu görülmektedir. ΔH° değerlerinin negatif olması biyosorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu gösterir. Ayrıca Gibbs enerjisinin (ΔG°) değerlerinin negatif olması AM 225 ve AM 062 boyalarının *Bacillus amyloliquefaciens* üzerine biyosorpsiyon prosesinin istemli olduğunu (kendiliğinden olan olay) göstermektedir. Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü biosorpsiyon prosesinin türünü anlamada önemli rol oynar. AM 225 ve AM 062'in *Bacillus amyloliquefaciens* üzerine biyosorpsiyon aktivasyon enerjilerinin düşük olması (Çizelge 6.5) adsorpsiyon prosesinin fiziksel sorpsiyon olduğunu gösterir.

FT-IR spektrumu incelendiğinde 3300–3500 cm^{-1} bölgesinde bulunan geniş gerilme piki biyoküttele karboksili asit grubunun varlığını gösterir (Şekil 6.14). Biyoküttele bulunan karboksilli asit grubunun asidik ortamda protonlanarak pozitif yüklenmesiyle, biyoküttele-anyonik boyar madde arasında elektrostatik etkileşimin ve dolayısıyla asidik ortamda biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak, asidik boyar maddelerin biyosorpsiyonunda *Bacillus amyloliquefaciens* potansiyel biyosorban olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Lin, S.H., “Adsorption of Disperse Dye by Powdered Activated Carbon”, J. Chem . Tech. Biotechnol., 57,387-391,1193.
- [2] Panday, K. K., Gür, P. And Sing V.N., “Coppers II Removal from Aqueous Solution by Fly Ash”, Water Research 19 (7), 869-873, 1985.
- [3] Yörükoğulları E. “Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorbsiyon Uygulamaları” Anadolu Üniversitesi Uygulamaları, Eskişehir.
- [4] Soares G.M.B.; Ferreir M.C.; Pessoa de Amorim, M.T.: “Decolorization of an Antraquinone-Type Dye Using A Laccase Formulation”, Bioresource Technology, 79, (2001) 171-177.
- [5] Pearce CI, Lloyd JR, Guthrie JT. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. Dyes Pigments, 2003;58:179–96.
- [6] Lambert, S. D. , Graham N., J., D., Sollars C., J. and Fowler C., D., “Evaluation of Inorganic Adsorbents for the Removal of Problematic Textile Dyes and pesticides”, Wat, Sci. Tech., 36(2-3),173-180,1997.
- [7] Özkırım, İ., Doğal Zeolitlerde Azot Adsorsiyonu, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Yüksek Lisans Tezi, 4-12 , Eskişehir (2002).
- [8] Çalık ,A., Atık Sulardaki Demir (III) Siyanür Kompleks İyonlarının *R. Arrhizus* ve *C. Vulgaris* İle Biyosorpsiyonunun Aktif Karbon Adsorpsiyonuyla Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği , Yüksek Mühendislik Tezi, 8-20, 35-36, Ankara (1999).
- [9] Toprak, R., Deri Sanayii Atık Sularında Kromun Doğal Zeolit Yardımıyla Adsorsiyon Yöntemi Kullanılarak Giderimi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Yüksek Mühendislik Tezi, 23-27, Ankara (1999).
- [10] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı, 633-653, Ankara (1993).
- [11] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. J Am Chem Soc 1918;40:1361–8.
- [12] Akpınar, A., Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon / Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Yüksek Mühendislik Tezi, 28, Ankara (1999).
- [13] H.M.F. Freundlich, Über die adsorption in LÖsungen, C. Phys. Chem. 57 (1906) 385-470.
- [14] K. Vijayaraghavan, Yeoung-Sang Yun, Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed Laminaria sp, Dyes and Pigments, 1-7, 2007.
- [15] Lambert, S. D. , Graham N., J., D., Sollars C., J. and Fowler C., D., “Evaluation of Inorganic Adsorbents for the Removal of Problematic Textile Dyes and pesticides” , Wat, Sci. Tech., 36(2-3),173-180,1997.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- [16] Sag, Y., “Atıksulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesi ve geri kazanılması için en uygun biyosorbent türünün seçilmesi ve değişik reaktör sistemlerini matematiksel incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara (1993).
- [17] Açikel, Ü., “Endüstriyel atıksulardaki ağır metal iyon karışımlarının yeşil alglerden *C. Vulgaris*’ e adsorpsiyonun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara(1996).
- [18] Benguella, B., Benaissa, H., “Cadmium removal from aqueous solutions by chitin:kinetic and equilibrium studies”, Water Research, 36: 2643-2474 (2002).
- [19] Tünay, O., 1996, Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul
- [20] Akpınar, D., 1998, Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon / Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara
- [21] Koçhisar, N., 1989, Endüstriyel Atık Sulardan Fenol Giderilmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Samsun.
- [22] Lin, H., Wang, C., 2002, Treatment of High-Strength Phenolic Wastewater by a New Two-Step Method, Elsevier Science B.V., B90, 205-216, Taiwan.
- [23] Anis, P; Eren,H.A.: “Boyahane Atık Sularından Rengin Uzaklaştırılmasında Uygun Teknolojilerin Gözden Geçirilmesi”, Tekstil Terbiye&Teknik, 3(31),(1998) 74-79.
- [24] Karapınar, K.; Kargı, F.: “Atık Sulardan Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım İle Giderimi”, Tübitak Yayınları, 24 (2000)161-169.
- [25] Kocaer, F; Alkan, U: “Boyarmadde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri”,Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi,Cilt 7, Sayı 1, (2002) 47-55.
- [26] Lee Y.H.; Pavlostathis S.G.: “Decolorization and Toxicity Of Reactive Anthraquinone Textile Dyes Under Methanogenic Conditions”, Water Research, 38, (2004) 1838–1852.
- [27] Elmacı A.; Yonar T.; Özengin, N.; Türkoğlu H.: “Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Remazol Turkish Blue-G Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerinde Kurutulmuş Chara sp., Cladophora sp. ve Chlorella sp. Türleri ile Biyosorpsiyonun Araştırılması”, Ekoloji, (2005) 24-31.
- [28] Nam, S.; Renganathan, V.: “Non-enzymatic Reduction of Azo Dyes by NADH”, Chemosphere, 40, (2000) 351-357.
- [29] Chivukula M.; Renganathan V.: “Phenolic Azo Dye Oxidation by Laccase from *Pyricularia oryzae*”, Appl. Environ. Microbiol 61, (1995) 4374–4377.
- [30] Soares M.B.G.; Amorim M.T. P.; Hrdina R.; Costa-Ferreira, M.: “Studies on the Biotransformation of Novel Disazo Dyes by Laccase”, Process Biochemistry, 37, (2002) 581–587.
- [31] Mielgo, I.; Moreira, M.T.; Feijoo, G.; Lema, J.M.: “A Packed-bed Fungal Bioreactor for the Continuous Decolourisation of Azo-dyes (Orange II)”, Journal of Biotechnology, 89, (2001) 99–106.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- [32] Kovacevic Z. F., Sipos L., Briski F., “Biosorption of Chromium, Copper, Nickel and Zinc Ions onto Fungal Pellets of *Aspergillus niger* 405 from Aqueous Solutions”, *Foodtech. Biotech.*, 38, 211–216, 2000.
- [33] Soares G.M.B.; Ferreir M.C.; Pessoa de Amorim, M.T.: “Decolorization of an Antraquinone-Type Dye Using A Laccase Formulation”, *Bioresource Technology*, 79, (2001) 171-177.
- [34] Zhang M.;Wu, F.; Wei Z.; Xiao Y.; Gong W.: “Characterization and Decolorization Ability of a Laccase from *Panus rudis*”, *Enzyme and Microbial Technology*, (2005).
- [35] Lloyd J. R., “Bioremediation of metals; the application of microorganisms that make and break minerals”, *Microbiology Today*, 29, 67-69, 2002.
- [36] Karapınar, K.; Kargı, F.: “Atık Sulardan Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım İle Giderimi”, *Tübitak Yayınları*, 24 (2000)161-169.
- [37] Aksu Z. Biosorption of heavy metals by microalgae in batch and continuous systems. In: Tam NFY, Wong Y-S (Eds.). *Algae for waste water treatment*. Germany: Springer Verlag and Landes Bioscience; 1998. p. 37–53.
- [38] Açikel, Ü., “Endüstriyel atıksulardaki ağır metal iyon karışımlarının yeşil alglerden *C. Vulgaris*’ e adsorpsiyonun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara(1996).
- [39] Aksu Z, Yener J. A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Manage* 2001;21:695–702.
- [40] Zhou JL, Banks CJ. Removal of humic acid fraction by *Rhizopus arrhizus*: uptake and kinetic studies. *Environ Technol* 1991;12:859–69.
- [41] Tsezos M, Bell JP. Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass. *Water Res* 1989;23:561–8.
- [42] Aksu Z. Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochem* 2003;38:1437–44.
- [43] McKay G, Ho YS. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 1999;34:451–65.
- [44] Weber WJ, Morris JC. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div Am Soc Civ Eng* 1963;89SA2:31–9.
- [45] Mittal AK, Gupta SK. Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*: batch studies. *Water Sci Technol* 1996;34:157–81.